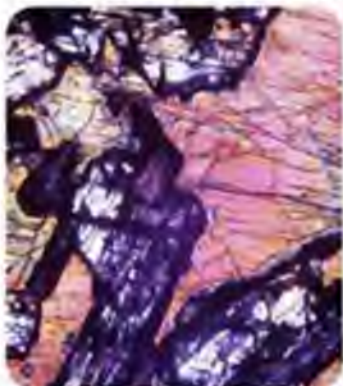




ISSN 2712-7761

№ 11 (359), ноябрь 2024

# *Вестник геонаук*





# Vestnik of Geosciences Вестник геонаук

Ноябрь  
November  
2024,  
№ 11 (359)

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

**Главный редактор** А. М. Асхабов

**Зам. главного редактора** И. Н. Бурцев

**Зам. главного редактора** О. Б. Котова

**Ответственный секретарь** И. В. Козырева

**Chief Editor** A. M. Askhabov

**Deputy Chief Editor** I. N. Burtsev

**Deputy Chief Editor** O. B. Kotova

**Executive Secretary** I. V. Kozyreva

## Редакционный совет

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

**Технический редактор** Г. Н. Каблис

**Заведующий редакцией** Т. А. Некучаева

## Editorial Board

L. N. Andreicheva, Syktyvkar, Russia  
A. I. Antoshkina, Syktyvkar, Russia  
T. M. Beznosova, Syktyvkar, Russia  
M. A. Bogdasarov, Brest, Belarus  
M. A. T. M. Broeckmans, Trondheim, Norway  
D. A. Bushnev, Syktyvkar, Russia  
Yu. L. Voytekhsy, Apatity, Russia  
A. D. Gvishiani, Moscow, Russia  
V. A. Zhemchugova, Moscow, Russia  
A. V. Zhuravlev, Syktyvkar, Russia  
D. A. Zedgenizov, Yekaterinburg, Russia  
V. A. Kashirtcev, Novosibirsk, Russia  
M. Komac, Ljubljana, Slovenia  
S. V. Krivovichev, St. Petersburg, Russia  
S. K. Kuznetsov, Syktyvkar, Russia  
N. A. Malyshev, Moscow, Russia  
M. Martins, Ouro Preto, Brazil  
T. P. Mayorova, Syktyvkar, Russia  
P. Männik, Tallinn, Estonia  
A. I. Nikolaev, Apatity, Russia  
B. V. Osovetsky, Perm, Russia  
Yu. F. Patrakov, Kemerovo, Russia  
I. V. Pekov, Moscow, Russia  
D. V. Ponomarev, Syktyvkar, Russia  
D. Yu. Pushcharovsky, Moscow, Russia  
A. M. Pystin, Syktyvkar, Russia  
Sh. Sun, Mianyang, China  
C. M. Soja, Hamilton, NY, USA  
O. V. Udoratina, Syktyvkar, Russia  
M. A. Fedonkin, Moscow, Russia  
A. G. Shelomentsev, Yekaterinburg, Russia

**Technical Editor** G. N. Kablis

**Managing Editor** T. A. Nekuchaeva

## НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

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

**Предыдущее название:**

Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН

Пятилетний импакт-фактор  
РИНЦ журнала (2023) – 0.425



## 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 (2023) – 0.425

[geo.komisc.ru/vestnik](http://geo.komisc.ru/vestnik)

| Содержание                                                                                                                                                                                                                                                                             | Content                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Научные статьи                                                                                                                                                                                                                                                                         | Scientific articles                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| Погребенные долины северо-запада<br>Восточно-Европейской равнины:<br>распространение, морфология,<br>геологическое строение и проблемы генезиса<br><i>А. Е. Кротова-Путинцева</i> .....3                                                                                               | Buried valleys of the north-west<br>of the East European Plain:<br>distribution, morphology, geology<br>and problems of genesis<br><i>A. Y. Krotova-Putintseva</i> .....3                                                                                                                    |
| U-Pb (SIMS) цирконовая хронология<br>интрузивного магматизма юго-восточной части<br>Ижемской зоны фундамента<br>Печорской синеклизы<br><i>В. Л. Андреичев, А. А. Соболева, Е. Г. Довжикова,<br/>Ю. Л. Ронкин, А. Н. Ларионов, С. А. Сергеев,<br/>Э. Л. Миллер, М. А. Кобл</i> ..... 14 | U-Pb (SIMS) zircon chronology<br>of intrusive magmatism<br>of the south-eastern part of the Izhma zone<br>(basement of Pechora Basin)<br><i>V. L. Andreichev, A. A. Soboleva, E. G. Dovzhikova,<br/>Yu. L. Ronkin, A. N. Larionov, S. A. Sergeev,<br/>E. L. Miller, M. A. Coble</i> ..... 14 |
| Геохимия везувияна из контактово-<br>метасоматических пород минеральных<br>копей Южного Урала<br><i>В. С. Стативко, Г. Е. Ратьковский,<br/>А. Б. Кузнецов</i> .....30                                                                                                                  | Geochemistry of vesuvianite from contact-<br>metasomatic rocks of mineral mines<br>in the Southern Urals<br><i>V. S. Stativko, G. E. Ratkovskiy,<br/>A. B. Kuznetsov</i> .....30                                                                                                             |
| Подготовка тетраэтоксисилана<br>для получения монодисперсных<br>сферических частиц кремнезема.<br>Часть 3. Влияние элементов-примесей<br><i>Д. В. Камашев</i> .....42                                                                                                                  | Preparation of tetraethoxysilane<br>for the production of monodisperse<br>spherical silica particles.<br>Part 3. Influence of impurity elements<br><i>D. V. Kamashev</i> .....42                                                                                                             |
| Хроника, события, факты                                                                                                                                                                                                                                                                | Chronicle, events, facts                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Мокрая палеонтология.<br>Итоги минувшего полевого сезона ..... 52                                                                                                                                                                                                                      | Wet fossils: some paleontological finds<br>of the last field season.....52                                                                                                                                                                                                                   |
| Её года — её богатство<br>(к 95-летию<br>Галины Александровны Марковой) ..... 57                                                                                                                                                                                                       | Her years — her wealth<br>(celebrating the 95th anniversary<br>of Galina Aleksandrovna Markova) .....57                                                                                                                                                                                      |
| Лауреат премии Совета Министров СССР<br>(памяти Юрия Николаевича Ромашкина) ..... 58                                                                                                                                                                                                   | Laureate of the USSR Council of Ministers Prize<br>(in memory of Yury Nikolaevich Romashkin) .....58                                                                                                                                                                                         |

Правила  
оформления  
статей



Vestnik  
article  
Formatting



## Погребенные долины северо-запада Восточно-Европейской равнины: распространение, морфология, геологическое строение и проблемы генезиса

А. Е. Кротова-Путинцева

Институт Карпинского, Санкт-Петербург, Россия  
avacha2001@rambler.ru

На северо-западе Восточно-Европейской равнины широко распространены погребенные долины, глубоко врезаемые в дочетвертичные породы. Их происхождение является давней проблемой четвертичной геологии северо-запада России. К настоящему времени накопились геологические данные для ее решения. Проведенный обзор фондовых и опубликованных материалов позволил выявить особенности геологического строения погребенных долин Санкт-Петербурга, Ленинградской, Псковской и Новгородской областей, а также соседних территорий Восточно-Европейской равнины — Калининградской области, Эстонии, Латвии, Литвы и Беларуси. Полученные данные о строении погребенных долин свидетельствуют о том, что только доледниковой речной эрозией объяснить формирование таких долин не всегда возможно, а также позволяют предположить, что некоторые погребенные долины северо-запада России являются туннельными долинами и сформировались в результате водно-ледниковой субгляциальной эрозии, так же как и на соседних территориях.

**Ключевые слова:** погребенные долины, дочетвертичная поверхность, доледниковая речная сеть, субгляциальная эрозия, туннельные долины, Скандинавский ледниковый покров, северо-запад Восточно-Европейской равнины

## Buried valleys of the north-west of the East European Plain: distribution, morphology, geology and problems of genesis

A. Y. Krotova-Putintseva

Karpinsky Institute, St. Petersburg, Russia

A lot of buried valleys exist on the territory of the northwestern East European Plain. They are deeply cut in the pre-Quaternary rocks. The buried valleys genesis is a long-standing question of the Quaternary geology of the northwestern Russia. By now, geological data have been accumulated to solve this problem. The geological structure of the buried valleys was detailed on the basis of unpublished reports and published materials on geology of buried valleys of Saint-Petersburg, Leningrad, Pskov, Novgorod and Kaliningrad regions as well as adjacent regions of Estonia, Latvia, Lithuania and Belarus. Most of the data do not exclusively testify to river-erosion genesis of the valleys. Modern data also suggest that some of the buried valleys of the northwestern Russia are tunnel valleys and were formed by subglacial meltwater erosion as well as buried valleys of neighboring regions.

**Keywords:** buried valleys, pre-Quaternary surface, pre-glacial river network, subglacial erosion, tunnel valleys, Scandinavian ice sheet, north-west of the East-European Plain

### Введение и постановка проблемы

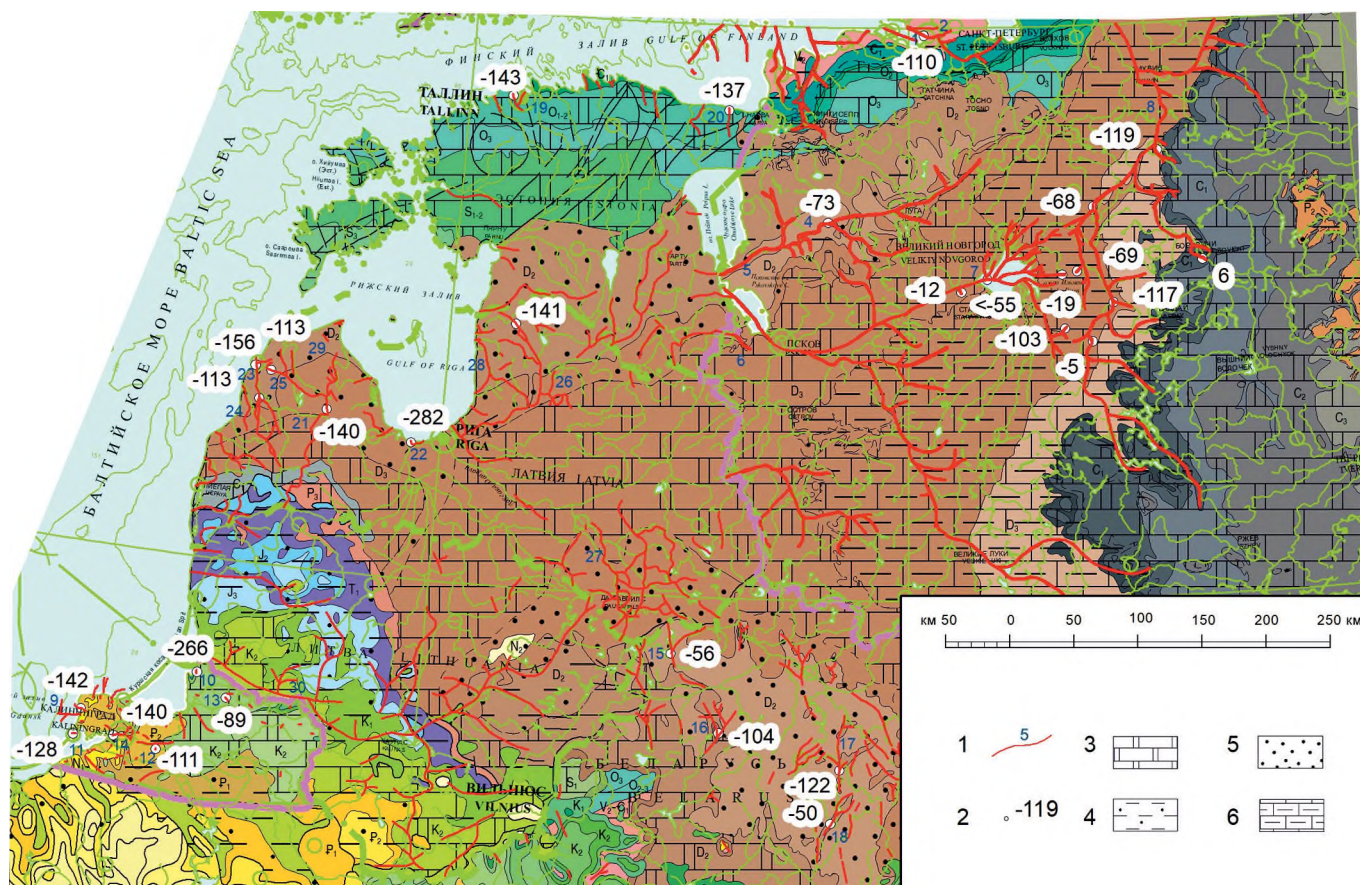
На северо-западе Восточно-Европейской равнины широко распространены погребенные долины, глубоко врезаемые в дочетвертичные породы (абсолютные отметки тальвегов до –282 м н.у.м., глубина врез до нескольких сот метров) (рис. 1). Эта территория в квартере неоднократно перекрывалась Скандинавским ледниковым покровом.

Происхождение погребенных долин — давняя проблема четвертичной геологии северо-запада России. К наиболее ранним работам, посвященным погребенным речным долинам *северо-запада Русской равнины*, относится исследование Е. В. Рухиной (1957). V-образные поперечные профили и почти полное отсутствие аллювиальных отложений Е. В. Рухина объясняла формированием долин в результате энергичного вреза, вызванного поднятием территории до начала четвер-

тичного оледенения в конце плиоцена. Во второй половине XX века в результате проведения геолого-съёмочных работ, сопровождавшихся бурением, появились новые данные о строении поверхности дочетвертичных отложений и о прорезающих эту поверхность палеодолинах, которые также рассматривались как фрагменты доледниковой речной сети, образование которой было связано с регрессией Мирового океана в неоген-четвертичное время (Геоморфология..., 1969; Квасов, 1975; Квасов и др., 1975; Геологическая..., 1989 и др.). В то же время А. И. Спиридонов (1984) отмечал, что тальвеги крупных речных долин, сформировавшихся к началу плейстоцена в северной ледниковой и южной внеледниковой зонах, перекрытые раннеплейстоценовым аллювием, расположены выше дна переуглублений ложа четвертичного покрова.

**Для цитирования:** Кротова-Путинцева А. Е. Погребенные долины северо-запада Восточно-Европейской равнины: распространение, морфология, геологическое строение и проблемы генезиса // Вестник геонаук. 2024. 11 (359). С. 3–13. DOI: 10.19110/geov.2024.11.1

**For citation:** Krotova-Putintseva A. Y. Buried valleys of the north-west of the East European Plain: distribution, morphology, geology and problems of genesis. Vestnik of Geosciences, 2024, 11 (359), pp. 3–13, doi: 10.19110/geov.2024.11.1



**Рис. 1.** Схема погребенных долин (с использованием материалов: Мейронс и др., 1974; Погребенные..., 1976; Таваст, Раукас, 1982; Bitinas, 1999; Комаровский, 2009; Krotova-Putintseva, Verbitskiy, 2012; Mikhnevich, 2017; карты дочетвертичных образований: Asch, 2005; Геологическая..., 2008): 1 — погребенные долины; 2 — абсолютные отметки дочетвертичной поверхности (м); 3 — карбонатные породы; 4 — глины, алевроиты, алевролиты; 5 — пески, песчаники; 6 — переслаивание карбонатных и песчано-аргиллитовых пород. Цифрами обозначены названия или местоположение погребенных долин: 1 — Санкт-Петербург, Васильевский остров; 2 — Санкт-Петербург, пл. Мужества — пос. Лисий Нос; 3 — Лужская; 4 — Плюсская; 5 — Желчская; 6 — Изборско-Мальская; 7 — система погребенных долин Ильменской котловины; 8 — система погребенных долин Карбонового плато; 9 — пос. Янтарный; 10 — пос. Мысовка; 11 — г. Балтийск; 12 — пос. Озерки; 13 — г. Славск; 14 — г. Калининград; 15 — Браславская; 16 — Глубокская; 17 — Чашникская; 18 — Селявская; 19 — Таллинская система погребенных долин; 20 — Васавере; 21 — Талсинская; 22 — Юрмальская; 23 — пра-Вента; 24 — пра-Ужава; 25 — пра-Ринда; 26 — пра-Гауя; 27 — система Даугавпилских погребенных долин; 28 — Видальская; 29 — Витрупская; 30 — пра-Неман

**Fig. 1.** Scheme of buried valleys (based on: Meirons et al., 1974; The buried..., 1976; Tavast, Raukas, 1982; Bitinas, 1999; Komarovskiy, 2009; Krotova-Putintseva, Verbitskiy, 2012; Mikhnevich, 2017; Geological map of pre-Quaternary deposits: Asch, 2005; Geological map..., 2008): 1 — buried valleys; 2 — altitude of the sub-Quaternary surface (m); 3 — carbonate rocks; 4 — clay, silt, aleurolite; 5 — sand, sandstones; 6 — interstratifying of carbonate and sandy-argillaceous rocks. Buried valleys (name or location) number: 1 — St. Petersburg, Vasilievskiy island; 2 — St. Petersburg, Muzhestva square — Lisiy Nos vil.; 3 — Luga; 4 — Pliussa; 5 — Zhelcha; 6 — Izborsk-Maly; 7 — buried valleys system of the Ilmen depression; 8 — buried valleys system of the Carboniferous plateau; 9 — Yantarniy vil.; 10 — Mysovka vil.; 11 — Baltiysk; 12 — Ozerki vil.; 13 — Slavsk; 14 — Kaliningrad; 15 — Braslav; 16 — Glubokoe; 17 — Chashniki; 18 — Selyava; 19 — buried valleys system of Tallinn; 20 — Vasavere; 21 — Talsy; 22 — Jurmala; 23 — pra-Venta; 24 — pra-Uzhava; 25 — pra-Rinda; 26 — pra-Gauya; 27 — buried valleys system of Daugava; 28 — Vidalskaya; 29 — Vitrupe; 30 — pra-Neman

Локальные переуглубления ложа, по мнению А. И. Спиридонова, возникали под воздействием выполаживающей деятельности активного ледникового покрова или в результате подледникового флювиогляциального размыва.

Обзор основных представлений о происхождении погребенных долин показал, что среди российских геологов преобладает точка зрения доледниковой речной эрозии, вызванной кратковременной регрессией Мирового океана в плиоцене (Рухина, 1957; Геоморфология..., 1969; Квасов и др., 1975; Геологическая..., 1989 и др.). Часть прибалтийских исследователей при-

держивается этой же точки зрения, но вместе с тем признает последующую моделировку долин ледниковой и водно-ледниковой деятельностью (Погребенные..., 1976; Таваст, Раукас, 1982). Белорусские геологи связывают образование погребенных долин с деятельностью оледенений (Горецкий, 1967; Комаровский, 2009, 2021, 2022; Комаровский, Хилькевич, 2022).

Для решения вопроса о генезисе погребенных долин северо-запада России (Санкт-Петербурга, Ленинградской, Псковской и Новгородской областей) выявлялись особенности их геологического строения на основе анализа фондовых и опубликованных материа-



лов. Погребенные долины на изучаемой территории установлены бурением и зачастую не прослежены на всем своем протяжении. В акватории Финского залива и озера Ильмень такие долины установлены с помощью геофизических исследований. Для выяснения их генезиса также привлекались накопленные к настоящему времени данные по погребенным долинам соседних территорий Восточно-Европейской равнины — Калининградской области, Эстонии, Латвии и Беларуси (Мейронс и др., 1974; Погребенные..., 1976; Таваст, Раукас, 1982; Комаровский, 2009; Vaher et al., 2010; Miknevich, 2017 и др.). Наиболее хорошо погребенные долины северо-запада России на сегодня обследованы в районе Санкт-Петербурга, где имеется густая сеть буровых скважин (Ауслендер и др., 2002; Дашко и др., 2011; Государственная..., 2012; Николаева, Норова, 2013; Петров и др., 2023 и др.).

Погребенные долины, выполненные водно-ледниковыми отложениями, являются коллекторами пресных подземных вод. Изучение данных объектов актуально и в прибрежных районах, где они являются не только источником питьевых вод, но и фактором, влияющим на проникновение соленых морских вод в во-

доносные горизонты, используемые для водоснабжения населенных пунктов (Семенчук, 2017). Особенно важно изучение погребенных долин в связи со строительством подземных транспортных сооружений (например, в районе Санкт-Петербурга).

### Особенности геологического строения дочетвертичного субстрата изучаемой территории

Изучаемая территория расположена на северо-западе России в пределах Восточно-Европейской платформы и приурочена к северо-западной части Русской плиты, непосредственно примыкающей к южной окраине Балтийского щита. В структурном отношении территория представляет собой южный склон Балтийского щита (Прибалтийско-Ладожскую моноклинали), Латвийскую седловину и Московскую синеклизу. В орографическом отношении описываемая территория расположена на северо-западе Восточно-Европейской (Русской) равнины (рис. 2).

Основной особенностью геологической структуры осадочного чехла является пологое моноκлиальное залегание слагающих его образований с очень

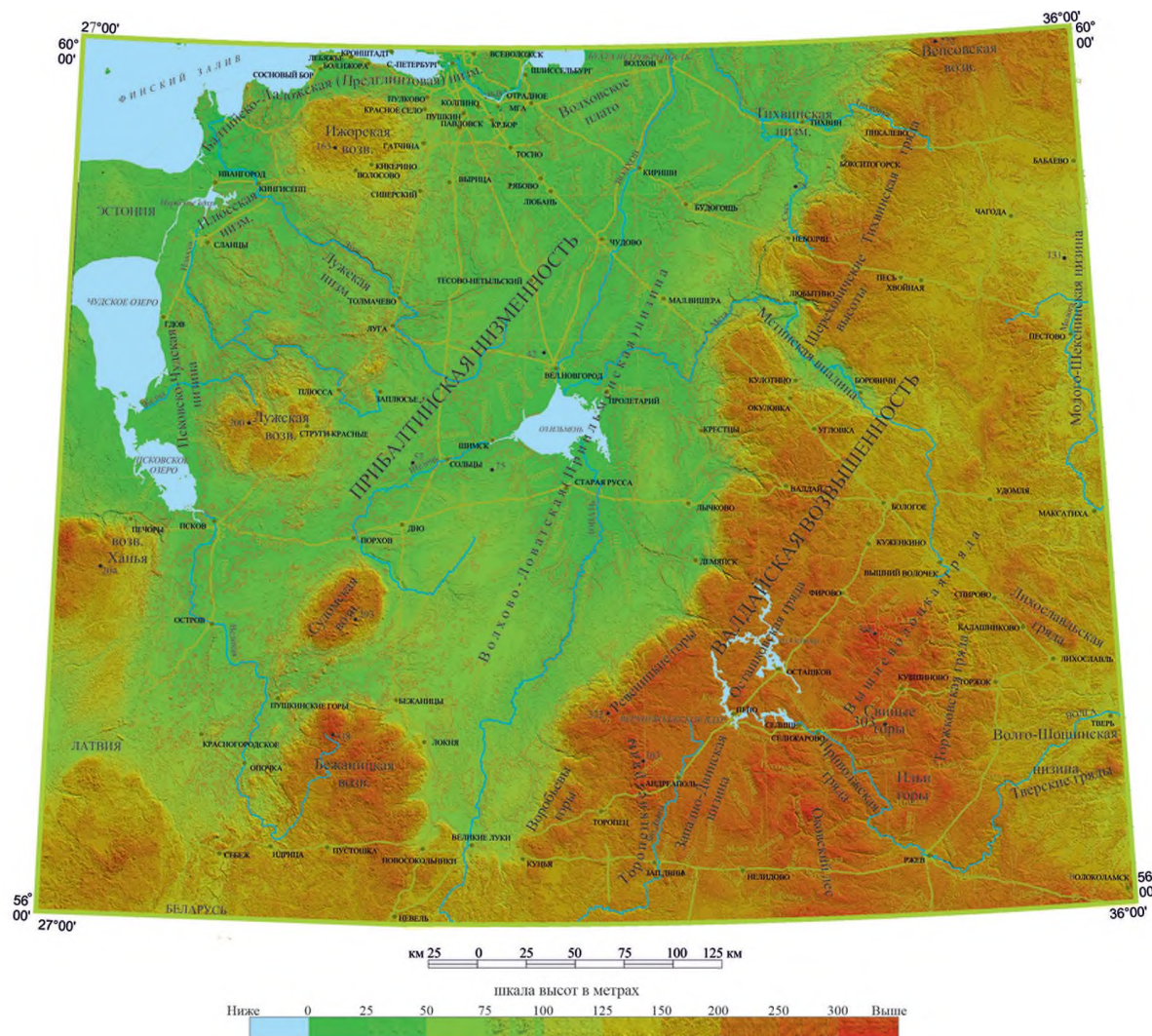
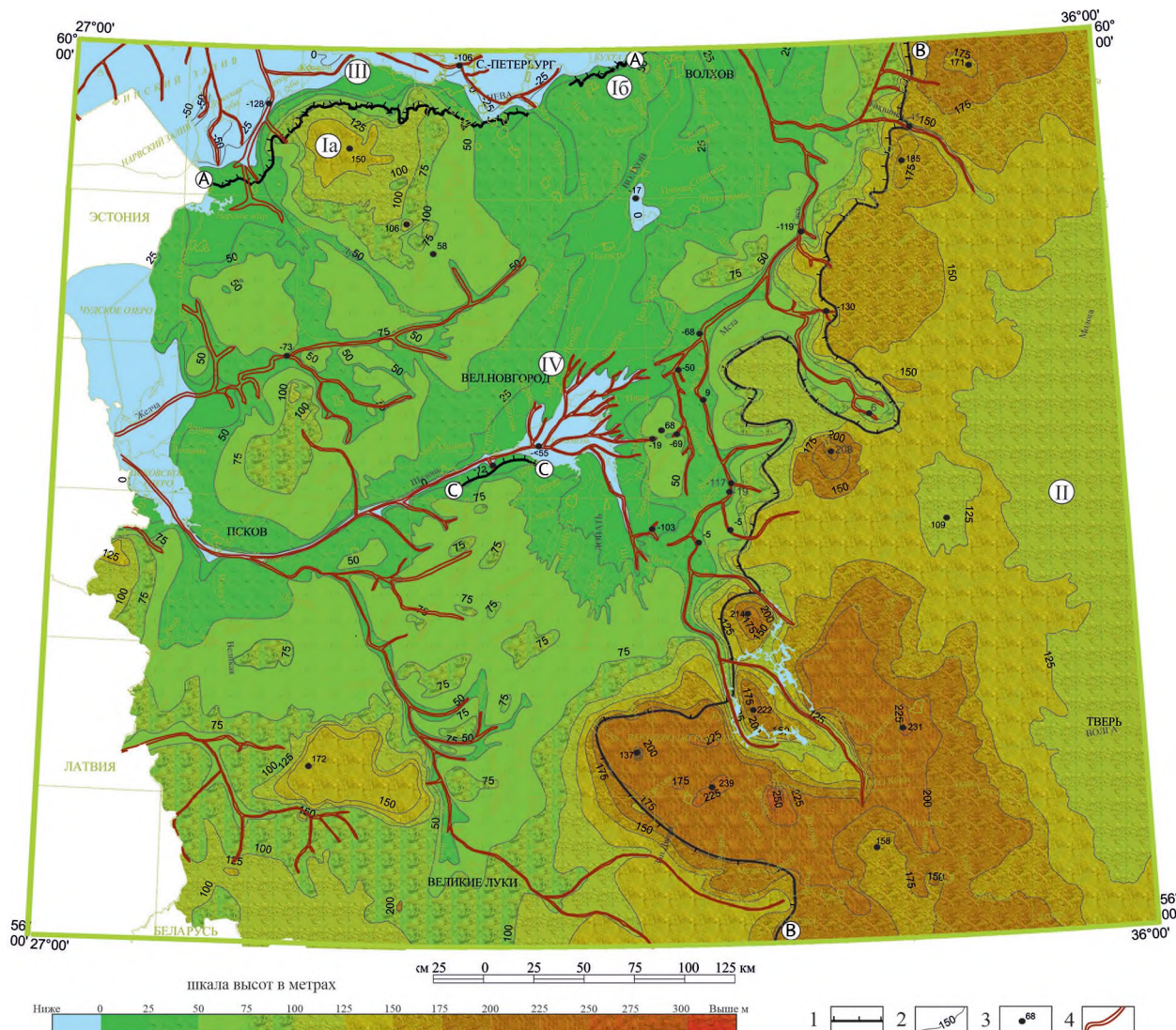


Рис. 2. Орографическая схема изучаемой территории

Fig. 2. Scheme of orography of the studied area



**Рис. 3.** Схема рельефа дочетвертичных образований (Krotova-Putintseva, Verbitskiy, 2012). Основные элементы рельефа: денудационные плато: I — Ордовикское (Ia — Ижорское, Ib — Волховское), II — Карбоновое; денудационные низины: III — Кембрийская, IV — Девонская. 1 — денудационные уступы и склоны (A-A — Балтийско-Ладожский (Ордовикский); B-B — Валдайско-Онежский (Карбоновый); C-C — Ильменский); 2 — изогипсы поверхности дочетвертичных образований, м; 3 — абсолютные отметки поверхности дочетвертичных образований; 4 — погребенные долины

**Fig. 3.** Scheme of the sub-Quaternary relief (Krotova-Putintseva, Verbitskiy, 2012). Main landforms: denudational plateau: I — Ordovician (Ia — Izhora, Ib — Volhov), II — Carboniferous; denudational lowlands: III — Cambrian, IV — Devonian. 1 — denudational scarps and slopes (A-A — Baltic-Ladoga (Ordovician); B-B — Valdai-Onega (Carboniferous); C-C — Ilmen); 2 — isohypses of the sub-Quaternary surface, m a. s. l.; 3 — altitude of the sub-Quaternary surface, m a. s. l.; 4 — buried valleys

слабым падением их к югу и юго-востоку. С севера на юг на дочетвертичную поверхность (рис. 1) последовательно выходят вендские, кембрийские, ордовикские, девонские и каменноугольные образования (Государственная..., 2012). Наиболее распространены породы девонского возраста, выходы которых известны как Главное девонское поле, которое на востоке перекрыто каменноугольными отложениями. На самом востоке и на юго-востоке последние перекрываются породами перми, юры и мела, которые занимают незначительную площадь.

Особенностью поверхности дочетвертичных пород, в которой прослеживаются погребенные долины, является ступенчатость. Она обусловлена различной устойчивостью к денудации полого-моноклиально залегающих пластов палеозойских пород. В рельефе (рис. 3) выделяются плато (Ордовикское и Карбоновое), которые чередуются с низинами (Кембрийская и

Девонская), (Геоморфология..., 1969; Геологическая..., 1989; Государственная..., 2012; Krotova-Putintseva, Verbitskiy, 2012). Другой особенностью пород субстрата является чередование терригенного, карбонатного и терригенно-карбонатного комплексов (рис. 1), которые сменяют друг друга по площади (Государственная..., 2012).

Терригенный комплекс сложен песками, глинами, песчаниками, алевролитами. На северо-западе изучаемой территории в акватории Финского залива и в Балтийско-Ладожской (Предглинтовой) низине терригенный комплекс представлен глинами, алевролитами, реже песчаниками и песками верхнего венда, нижнего, среднего и верхнего кембрия и нижнего ордовика. В полосе, протягивающейся от восточного побережья Чудского озера к западной части Волховского плато, терригенный комплекс представлен песками и песчаниками с прослоями глин и алевролитов среднего де-



вона. На востоке в виде узких полос наблюдаются незначительные выходы глин с прослоями песков и песчаников нижнего и среднего карбона, а также небольшие выходы алевролитов и глин перми.

**Карбонатный комплекс** представлен известняками, доломитами, мергелями. Он выходит на дочетвертичную поверхность на Ордовикском плато к югу от глинта. Здесь карбонатный комплекс слагают ордовикские отложения среднего и верхнего отделов, представленные трещиноватыми известняками и доломитами с редкими прослоями мергелей. Южнее узкой полосой на дочетвертичную поверхность выходят доломиты и мергели с редкими прослоями глин, алевролитов и песчаников среднего девона. С юго-запада (от южной части Псковского озера и южнее) на северо-восток через котловину оз. Ильмень к среднему течению р. Волхов на дочетвертичную поверхность выходят преимущественно карбонатные отложения верхнего девона — известняки и доломиты с маломощными прослоями глин, песчаников, мергелей. В западной части известняки характеризуются закарстованностью и трещиноватостью. Широкие выходы известняков, доломитов, мергелей нижнего, среднего и верхнего карбона наблюдаются на востоке территории в пределах Карбонового плато.

**Терригенно-карбонатный комплекс**, представленный песчано-алевролитоглинистой толщей с прослоями карбонатных пород — известняков, доломитов и мергелей верхнего девона, слагает субстрат в широкой полосе от верхнего течения р. Ловать до нижнего течения р. Волхов, а на востоке этот комплекс слагает склон Карбонового плато. Восточнее, уже на склоне Карбонового плато, терригенно-карбонатный комплекс представлен толщей переслаивающихся глин, песков, песчаников, алевролитов, доломитов, доломитовых мергелей и известняков нижнего карбона. На Карбоновом плато в пределах узкой извилистой полосы субстрат сложен глинами с прослоями известняков и доломитов, песков, песчаников и алевролитов среднего карбона.

В Калининградской области на дочетвертичную поверхность на большей части территории выходят верхнемеловые отложения, на юге и западе — породы палеогена и неогена, в северной части в местах глубоких врезов — отложения юры. По составу преобладают песчано-глинистые образования, а также карбонатные породы верхнего мела (преимущественно мергели). В целом породы субстрата характеризуются невысокой водопроницаемостью (Государственная..., 2011).

### Методика исследования и фактический материал

Основные методы изучения погребенных долин — реконструкция гипсометрии дочетвертичной поверхности и картирование погребенных долин по имеющимся буровым и геофизическим данным, а также метод ключевых участков, на которых изучалось геологическое строение погребенных долин. Подобная методика апробирована в работах (Погребенные..., 1976; М. Е. Комаровский, 2009). Нами были построены или заимствованы у предшественников продольные и поперечные геологические разрезы погребенных долин (Геоморфология..., 1969; Ауслендер и др., 2002; Николаева и Норова, 2013 и др.). Из-за недостатка фак-

тического материала по изучаемой территории для выяснения генезиса проводился сравнительно-морфологический анализ строения погребенных долин изучаемой территории и соседних регионов со сходным геологическим строением (Мейронс и др., 1974; Погребенные..., 1976; Таваст и Раукас, 1982; Комаровский, 2009; Mikhnevich, 2017 и др.).

Фактическим материалом для авторской реконструкции сети погребенных долин стала база данных, включающая описания 2436 скважин, листа ГК-1000/3 О-35 — Псков, (N-35), О-36 — Санкт-Петербург (Государственная..., 2012). Для детального изучения геологического строения погребенных долин на ключевом участке Санкт-Петербурга и его окрестностей использована база данных геологической 3D-модели подземного пространства Санкт-Петербурга, включающая описания более 6000 скважин (Петров и др., 2023).

### Геологическое строение погребенных долин

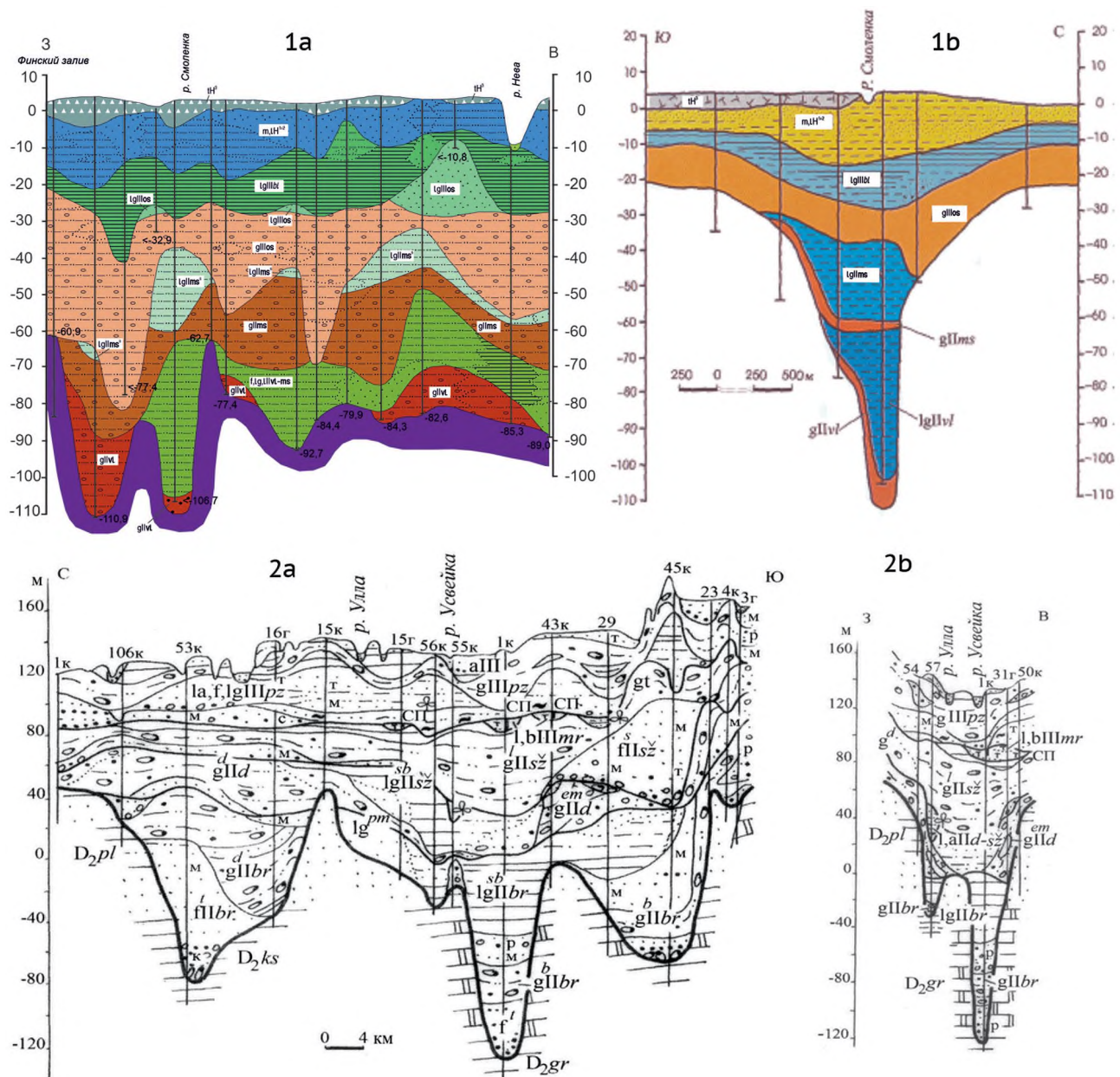
*Геологическое строение погребенных долин Северо-Запада России* рассмотрено в пределах Балтийско-Ладужской (Кембрийской) и Девонской низин, Ордовикского и Карбонового плато (рис. 3), а также Калининградской области.

В пределах Балтийско-Ладужской (Кембрийской) низины V-образные палеодолины шириной от 150 до 3000 м врезаются на глубину 50–80 м. Абсолютные отметки днищ — от –70 до –110,9 н.у.м. Мощность четвертичных образований в палеодолинах достигает 115 м. Глубокие долины, установленные на суше бурением, в акватории Финского залива прослежены непрерывным сейсмическим профилированием.

Геологические разрезы, построенные вдоль магистральных погребенных долин (от р. Невы до Финского залива на Васильевском острове (рис. 4, врезка 1а, 1б), от пл. Мужества до пос. Лисий Нос) и их притоков (от пл. Мужества до р. Невы), выявили, что долины имеют волнистый продольный профиль. У некоторых долин наблюдается террасированность склонов (Дашко и др., 2011).

Долины Кембрийской низины заполнены ледниковыми, водно-ледниковыми и ледниково-озерными образованиями вологодского, московского и поздневалдайского оледенений. Вологодская морена выделяется условно по положению в разрезе как вторая морена под микулинскими образованиями. Аллювиальные образования в долинах Балтийско-Ладужской низины и в целом на изучаемой территории достоверно не установлены, поскольку характерными признаками погребенного аллювия равнинных рек являются сочетание основных фаций аллювия, укрупнение гранулометрического состава русловых осадков книзу, косая слоистость, постепенное уменьшение абсолютных отметок подошвы аллювия в направлении к базису эроз (Горецкий, 1974). В изученных разрезах не были выявлены линзы старичных глин с органикой; также нехарактерным для погребенных речных долин является их крайне неровный продольный профиль (рис. 4, врезки 1а, 2а).

В западной части Девонской низменности установлена сеть палеодолин СЗ-ЮВ-простираения. Палеодолины



**Рис. 4.** Разрезы погребенных долин: 1 — в Санкт-Петербурге, на Васильевском острове: а — продольный (автор), б — поперечный (Ауслендер и др., 2002); 2 — Чашниковской (Комаровский, 2009): а — продольный, б — поперечный.

1a,b: tH<sup>3</sup> — техноген верхнего голоцена; m,lH<sup>1+2</sup> — мариний и лимний нижнего и среднего голоцена; lgIIIbl — гляциолимний Балтийского ледникового озера; lgIIlos — гляциолимний осташковского горизонта; gIIlos — морена осташковского горизонта; lgIIms<sup>s</sup> — гляциолимний московского горизонта; gIIms — морена московского горизонта; f,lg,IIvl-ms — гляциофлювиал, гляциолимний и лимний вологодского — московского горизонтов; gIIvl — морена вологодского горизонта; 2a,b: gIIPrz — морена поозерского горизонта; la,f,lgIIPrz — лимноаллювий, гляциофлювиал и гляциолимний поозерского горизонта; l,bIIImr — лимний и палюстрий муравинского горизонта; gIIIsz — морена сожского подгоризонта припятского горизонта; lgIIIsz — гляциолимний сожского подгоризонта; fIIIsz — гляциофлювиал сожского подгоризонта; l,alId-sz — лимний и аллювий днепровского и сожского подгоризонтов; gIIId — морена днепровского подгоризонта; lgIIbr — гляциолимний березинского горизонта; gIIbr — морена березинского горизонта; fIIbr — гляциофлювиал березинского горизонта

**Fig. 4.** Sections of the buried valleys: 1 – Saint Petersburg, Vasilevskiy island: a – longitudinal (author), b – cross-section (Auslender et al., 2002); 2 – Chashniki (Komarovskiy, 2009): a – longitudinal, b – cross-section.

1a,b: tH<sup>3</sup> – technogenic deposits of Upper Holocene; m,lH<sup>1+2</sup> – marine and lacustrine deposits of Lower and Middle Holocene; lgIIIbl – glaciolimnic deposits of the Baltic Ice Lake; lgIIlos – glaciolimnic deposits of the Ostashkov horizon; gIIlos – moraine of the Ostashkov horizon; lgIIms<sup>s</sup> – glaciolimnic deposits of the Moscow horizon; gIIms – moraine of the Moscow horizon; f,lg,IIIVl-ms – glaciofluvial, glaciolimnic and lacustrine deposits of the Vologda – Moscow horizons; gIIIVl – moraine of the Vologda horizon.

2a,b: gIIIpz — moraine of the Poozerie horizon; la,f,lgIIIpz — lacustrine-alluvial, glaciofluvial and glaciolimnic deposits of the Poozerie horizon; l,bIIImr — lacustrine and palustrine deposits of the Murava horizon; gIIIsz — moraine of the Sozh subhorizon of the Pripyat' horizon; lgIIIsz — glaciolimnic deposits of the Sozh subhorizon; fIIIsz — glaciofluvial deposits of the Sozh subhorizon; la,IIId-sz — lacustrine and alluvial deposits of the Dnepr and Sozh subhorizons; gIIId — moraine of the Dnepr subhorizon; lgIIIr — glaciolimnic deposits of the Berezina horizon; gIIIr — moraine of the Berezina horizon; fIIIr — glaciofluvial of the Berezina horizon



погребены частично, они выражены в современном рельефе и используются современной речной сетью — реками Лугой (абс. отм. днища от –30 до –50 м н.у.м.), Плюссой (–73 м н.у.м.), Желчей (более –40 м н.у.м.) (Геоморфология..., 1969). Глубина вреза погребенных долин более 100 м. В некоторых долинах, например Изборско-Мальской, наблюдаются террасированные склоны (Karpukhina et al., 2021; Карпухина и др., 2022).

В центральной, наиболее пониженной части Девонской низины, в котловине озера Ильмень установлена разветвленная древовидная сеть палеодолин (рис. 1). Минимальные абсолютные отметки днищ палеодолин здесь ниже –55 м н.у.м. Глубина вреза — до 60 м. Ширина долин предположительно достигает первых сотен метров (Государственная..., 2007).

В восточной части девонского поля вдоль подножия Карбонового уступа с юго-запада на северо-восток протягивается система палеодолин. Магистральная долина общей длиной около 250 км прослежена буровыми скважинами от г. Демянска до г. Тихвина (Геоморфология..., 1969). На отдельных участках долины выражены в современном рельефе. Абсолютные отметки днищ достигают –130 м н.у.м, глубина вреза более 200 м. Ширина долин от 800 м до 2–3 км, реже до 5–6 км. Долины имеют V-образный профиль, местами отмечается двучленное строение, когда верхняя часть долины более широкая (в среднем 2–4 км), а нижняя часть долин узкая, шириной до 0.3–0.5 км (Государственная..., 1968). Тальвег основной долины волнистый.

Древние долины, секущие склон Карбонового плато (рис. 1), лучше выражены в современном рельефе, имеют ящикообразный поперечный профиль и ширину до 1–1.5 км. Высота склонов достигает 50 м<sup>1</sup>. К северу от изучаемой территории расположенная палеодолина р. Урья — оз. Пашозеро, прорезающая склон Карбонового плато. Она врезана в коренные породы на глубину 230 м, ширина ее от нескольких сот метров до 2 км. Поперечный профиль каньонообразный.

К юго-востоку Карбоновое плато понижается, здесь палеодолины почти неизвестны (Геоморфология..., 1969). Также погребенные долины не установлены в пределах Ордовикского плато. Отсутствие погребенных долин на этих участках может быть обусловлено высокой водопроницаемостью сильнотрещиноватых и закарстованных известняков (и доломитов).

Строение погребенных долин Калининградской области обобщено в работе Г. С. Михневич. Установлено, что большая часть погребенных долин расположена в западной и северной частях региона, некоторые из них продолжаются в акватории Балтийского моря (Mikhnevich, 2017). Преобладающая ширина палеодолин — 1–2 км, абсолютные отметки днищ: –140 м н.у.м. (г. Калининград), –128 м н.у.м. (г. Балтийск), –89 м н.у.м. (г. Славск). Погребенные долины выполнены водно-ледниковыми и моренными отложениями, в редких случаях, возможно, аллювиальными отложениями проблематичного возраста. У некоторых палеодолин уста-

новлено неровное, с многочисленными уступами дно (врез у Светлогорска). Палеодолины уверенно прослеживаются только на расстоянии нескольких километров, выделение протяженных форм автор считает преждевременным, так как врезы представляют собой цепь небольших углублений, разделенных незначительными поднятиями. Некоторые максимально глубокие врезы (у пос. Мысовка –266 м н.у.м, пос. Янтарного –142 м н.у.м.), вероятно, обусловлены глубинной тектоникой (Загородных, 1999).

Г. С. Михневич считает, что проследить неогеновую речную сеть и установить речное происхождение погребенных долин, врезанных в дочетвертичную поверхность Калининградской области, невозможно, поскольку послеплиоценовая поверхность была значительно преобразована ледниковыми процессами (Mikhnevich, 2017). Только некоторые палеодолины с учетом местоположения базисов эрозии можно отнести к доледниковой речной сети. В то же время гипотеза подледниковых тоннелей хорошо объясняет существование глубоких ложбин и резкие перепады отметок дна палеодолин вдоль их тальвегов, а также генезис неглубоких палеодолин (Mikhnevich, 2017). Видоизменение профилей долин происходило под влиянием экзарации и водно-ледниковой эрозии, а также тектонических движений (Загородных, 1999).

### Геологическое строение погребенных долин сопредельных государств

В Эстонии на дочетвертичную поверхность с севера на юг выходят глины, алевролиты венда и кембрия, песчаники, сланцы, известняки и доломиты ордовика, известняки, доломиты и мергели силура, песчаники, алевролиты, глины и известняки девона. Абсолютные отметки днищ долин: Таллинская система погребенных долин (–80 м, –128 м, –143 м н.у.м.) (Vaher et al., 2010), Васавере (до –137 м н.у.м.) (Raukas et al., 2007) и др. Погребенные долины Предглинтовой низины и южной части Эстонии, приуроченные к выходам песчаников, алевролитов и глин, имеют ширину 1.5–2 км, а глубину 150–200 м. Здесь у долин крутые склоны, поперечный V- или U-образный профиль. В Северной Эстонии погребенные долины, прорезающие карбонатные породы, имеют глубину несколько десятков метров, ширину 0.6–2 км, пологие склоны (Таваст, Раукас, 1982). Также установлено, что часть долин Северной Эстонии заканчиваются слепо и имеют неровный продольный профиль, к некоторым из них приурочены системы озов, расположенные на плечах или дне долин. В области развития карбонатных пород долины расположены параллельно друг другу и вытянуты с северо-запада на юго-восток, в то время как в области развития девонских песчаников долины образуют сложный рисунок (Rattas, 2007).

Погребенные долины заполнены преимущественно ледниковыми и водно-ледниковыми образованиями, аллювий в них не обнаружен. На севере Эстонии среди образований, выполняющих погребенные доли-

<sup>1</sup> Геологическое строение западной части Тихвинского бокситоносного района: Отчет о геологической съемке масштаба 1 : 200 000 листа О-36-IV. Ленинград, 1958. Отв. исп. Э. Ю. Саммет.

Geological structure of the western part of the Tikhvin bauxite-bearing area: Report on geological mapping at 1 : 200 000 scale of O-36-IV sheet. Leningrad, 1958 / Exec. E. Yu. Sammet.

ны, преобладают образования верхнего неоплейстоцена, редко встречается московская морена, на юге Эстонии — отложения среднего и иногда нижнего неоплейстоцена (Таваст, Раукас, 1982).

Геологи Эстонии (Таваст, Раукас, 1982; Raukas et al., 2007 и др.) погребенные долины считают частью доледниковой речной сети. Глубокий врез объясняется позднепалеоген-неогеновым этапом поднятия и денудации. Авторы среди врезов выделяют: флювиально-речные неизменные, флювиально-речные, преобразованные экзарацией, флювиально-речные, преобразованные водно-ледниковым размывом, водно-ледниковые неизменные, водно-ледниковые, преобразованные экзарацией, экзарационные (ложбины ледникового выпаживания) (Таваст, Раукас, 1982).

В то же время М. Раттас при реконструкции субгляциальной системы стока под Балтийским ледниковым потоком во время валдайского оледенения пришла к выводу, что врезанные в коренные породы Северной Эстонии долины или их фрагменты, которые имеют неровный продольный профиль и слепо заканчиваются, являются туннельными долинами, то есть были образованы эрозией талых подледниковых вод (Rattas, 2007).

В Латвии на дочетвертичную поверхность, которую прорезают погребенные долины, выходят преимущественно пески и слабосцементированные песчаники среднего девона, известняки, доломиты и песчано-глинистые карбонатные породы верхнего девона. Большинство долин приурочено к выходам песков и песчаников среднего девона. Установлены следующие отметки днищ погребенных долин: пра-Ринда (–113 м н.у.м.), пра-Вента (–156 м н.у.м. у г. Вентспилс), пра-Ужава (–113 м н.у.м.), Талсинская (–80 м, –140 м н.у.м.) и другие (Мейронс и др., 1974). Самой глубокой является Юрмальская долина (–282 м н.у.м. у Вайвары). Ширина долин изменяется от 500 до 1600 м (редко до 2000 м). Установлены V-образные, U-образные и террасированные поперечные профили долин (Мейронс и др., 1974). Строение заполняющих долины четвертичных образований разное. Выделяются долины с преобладанием ниже- и среднеоплейстоценовых ледниковых и водно-ледниковых отложений или заполненные образованиями последнего верхневалдайского оледенения. В ледниковых отложениях нередко наблюдаются отторженцы местных пород девона.

Среди погребенных долин Латвии выделяют: древние прадолины, моделированные ледниковой и водно-ледниковой деятельностью (например, пра-Гауя, пра-Вента); древние долины; ложбины ледникового выпаживания и размыва талыми водами (Видальский, Талсинский, Витрупский врезы) и образования сложного генезиса (врезы в окрестностях г. Даугавпилс) (Эберхард, 1969, 1975, 1982; Мейронс и др., 1974).

Погребенные долины Литвы на севере и юго-востоке страны врезаются в песчанистые глины среднего девона и доломитовые мергели верхнего девона, на юге — в меловые известняки, песчаники, песчанистые глины и палеогеновые пески, на западе — в известковистые глины триаса и юры. Для долин характерны меридиональные и широтные направления. Глубина погребенных долин достигает 300 м, их днища залегают на а. о. до –200 м. Аллювий в погребенных долинах встречается редко, долины в основном заполнены лед-

никовыми и водно-ледниковыми отложениями (Погребенные..., 1976).

По возрасту и генезису на территории Литвы были выделены следующие типы погребенных долин: доледниковые речные; плейстоценовые ледникового выпаживания и водно-ледникового размыва; речные, модифицированные ледниковым выпаживанием и размывом (Погребенные..., 1976). А. Битинас для территории восточной Прибалтики и Беларуси на основе связи расположения погребенных долин с зонами недавно активных разломов и с литологией дочетвертичного субстрата делает вывод о том, что они могут быть туннельными долинами (Bitinas, 1999). По его мнению, движение талых вод под ледником происходило в областях преимущественного развития прочных осадочных горных пород (на водоупорах с низкой проницаемостью) — Северной Эстонии, Южной Латвии, Северной Литвы. Спуск талых ледниковых вод по туннельным долинам происходил эпизодически и только по тектонически ослабленным зонам. А. Битинас считает, что только некоторые из неглубоких палеодолин могут быть фрагментами древней речной сети, впоследствии преобразованные ледниковой эрозией.

В Беларуси погребенные долины на поверхности дочетвертичных отложений и в структуре четвертичного покрова относят к ложбинам ледниковой экзарации, туннельным долинам и полигенетическим образованиям (Горецкий, 1967; Комаровский, 2009, 2021, 2022; Комаровский, Хилькевич, 2022). Для ряда ложбин установлены водно-ледниковые конусы выноса и дельты на их дистальном окончании (выраженные в современном рельефе и структуре поозерского ледникового горизонта (валдайский надгоризонт) в дистальной части краевых образований (Комаровский, Хилькевич, 2022), что также подтверждает точку зрения на их субгляциальную водно-эрозионную природу.

В Северной Беларуси погребенные долины приурочены к выходам на дочетвертичную поверхность среднедевонских песков и слабосцементированных песчаников. Погребенные долины практически не установлены в пределах выхода верхнедевонских карбонатных и терригенных алевролитов-глинистых отложений (Комаровский, 2009). Глубина вреза погребенных долин — 40–170 м. Наблюдаются следующие абсолютные отметки днищ долин: –56 м Браславская, –104 м Глубокская, –122 м Чашникская, –50 м Селявская и другие. Днища палеодолин неровные, с перемычками (Комаровский, 2009). Установлена связь погребенных долин с разломными зонами и тектоническими структурами (Комаровский, 2009), выявлено проявление гляциодислокаций по бортам палеодолин и присутствие отторженцев в ледниковых образованиях, заполняющих палеодолины (Горецкий, 1967). Долины выполнены преимущественно ледниковыми и водно-ледниковыми отложениями нижнего, среднего и верхнего неоплейстоцена (рис. 4, врезки 2а, 2б).

В пользу неречного происхождения свидетельствуют продольные профили через долину р. Неман, построенные Г. И. Горецким (1980). На них глубина вреза неогенового палео-Немана и подошва раннечетвертичного аллювия пра-Немана расположены на а. о. около 20 м, в то время как глубина вреза ложбин ледникового размыва достигает отметки –80 м н.у.м.



## Выводы

В результате анализа данных по геологическому строению погребенных долин северо-запада Восточно-Европейской равнины можно выделить следующие особенности их строения.

1. Низкие абсолютные отметки днищ долин расположены гораздо ниже современного вреза рек.

2. Колебания абсолютных отметок днищ палеодолин («горбатый» продольный профиль), отсутствие генерального уклона в сторону предполагаемого базиса эрозии.

3. Погребенные долины выполнены толщей ледниковых, водно-ледниковых и ледниково-озерных образований. Аллювиальные образования в них достоверно не обнаружены.

4. Для некоторых долин установлена связь: а) с озами, б) гляциодислокациями, в) тектоническими нарушениями.

5. В некоторых долинах наблюдается террасированность бортов.

6. Выявлены закономерности в расположении погребенных долин в зависимости от литологии и водопроницаемости пород дочетвертичного субстрата.

Полученные данные о строении погребенных долин свидетельствуют о том, что их формирование нельзя объяснить только речной эрозией. Также полученные результаты позволяют предположить, что некоторые погребенные долины Санкт-Петербурга, Ленинградской, Псковской и Новгородской областей являются туннельными долинами и сформировались в результате субгляциальной эрозии. В пользу генезиса подледными водами свидетельствует волнистый продольный профиль, который является одним из характерных признаков туннельных долин. Он обусловлен эрозией субстрата базальными талыми водами, находящимися под высоким гидравлическим давлением (Van der Vegt et al., 2012; Kehew et al., 2012).

Вопрос происхождения и возраста погребенных долин требует дальнейшего изучения. Для этого необходимо получение новых буровых и геофизических данных о строении погребенных долин, а также проведение сравнительно-морфологического анализа погребенных долин изучаемой территории с туннельными долинами Северной Европы, территория которой также находилась под воздействием Скандинавского ледникового покрова.

## Литература

- Ауслендер В. Г., Яновский А. С., Кабаков Л. Г., Плешивцева Э. С. Новое в геологии Санкт-Петербурга // Минерал. 2002. № 1(4). С. 51—58.
- Auslender V. G., Yanovskii A. S., Kabakov L. G., Pleshivtseva E. S. New in geology of Saint-Petersburg. Mineral, 2002, No. 1(4), pp. 51—58. (in Russian)
- Геоморфология и четвертичные отложения северо-запада европейской части СССР (Ленинградская, Псковская и Новгородская области) / Отв. ред. Д. Б. Малаховский, К. К. Марков. Л.: Наука, 1969. 256 с.
- Geomorphology and Quaternary Deposits of the North-West European Part of the USSR (Leningrad, Pskov and Novgorod Regions). D. B. Malakhovsky, K. K. Markov (eds.) Leningrad: Nauka, 1969, 256 p. (in Russian)
- Горецкий Г. И. О происхождении и возрасте глубоких долинообразных понижений в рельефе постели антропогенных отложений ледниковых областей // Нижний плейстоцен ледниковых районов Русской равнины / Под ред. Г. И. Горецкого, Н. И. Кригера. М.: Наука, 1967. С. 17—34.
- Goretskii G. I. On genesis and age of the deep valley-like depressions in the bed of the Anthropogenic deposits in glacial regions Lower Pleistocene of glacial regions of Russian Plain. G. I. Goretskii, N. I. Kriger (ed.). Moscow: Nauka, 1967, pp. 17—34. (in Russian)
- Горецкий Г. И. Основные проблемы палеопотамологии антропогена / Бюлл. Комиссии по изучению четвертичного периода. 1974. № 42, С. 3—17.
- Goretskii G. I. The main problems of paleopotamology of the Anthropocene. Bulletin of the Commission for the Study of the Quaternary Period. 1974, No. 42. pp. 3—17. (in Russian)
- Горецкий Г. И. Особенности палеопотамологии ледниковых областей (на примере Белорусского Понеманья). Минск: Наука и техника, 1980. 288 с.
- Goretsky G. I. Features of paleopotamology of glacial regions (example of the Belarusian Ponemanye). Minsk: Science and Technology, 1980, 288 p. (in Russian)
- Геологическая карта СССР. Масштаб 1:1 000 000 (новая серия). Объяснительная записка. Лист О-(35), 36 — Ленинград / Отв. ред. А. С. Яновский. Л.: Мин-во геологии СССР, ВСЕГЕИ, ПГО «Севзапгеология», 1989. 212 с.
- Geological map of the USSR. Scale 1:1 000 000 (second generation). Explanatory note. Sheet O-(35), 36 — Leningrad. A. S. Yanovskiy (ed.). Leningrad: Ministry of Geology of the USSR, VSEGEI, Sevzapgeologia, 1989, 212 p. (in Russian)
- Геологическая карта России, увязанная с материалами по странам СНГ. Масштаб 1 : 2 500 000 / Под ред. С. И. Стрельникова, О. В. Петрова. СПб.: Федеральное агентство по недропользованию, ВСЕГЕИ, 2008.
- Geological map of Russia integrated with CIS countries material. Scale 1:2 500 000. S. I. Strelnikov, O. V. Petrov (eds.). St. Petersburg: VSEGEI, 2008. (in Russian)
- Государственная геологическая карта СССР масштаба 1 : 200 000. Серия Ильменская. Лист О-36-XV. Объяснительная записка. Отв. исп. М. Е. Вигдорчик, Е. А. Зельдина. М., 1968. 92 с.
- State geological map of the USSR, scale 1:200 000. Sheet O-36-XV. Explanatory note. 92 p. Exec. M. E. Vigdorichik, E. A. Zeldina. Moscow, 1968 (in Russian)
- Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:200 000. Серия Ильменская. Лист О-36-XIV (Великий Новгород). Объяснительная записка. Отв. исп. В. Р. Вербицкий, В. В. Кямря, В. В. Саванин и др. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2007. 255 с.
- State geological map of Russian Federation, scale 1:200 000. Sheet O-36-XIV (Veliky Novgorod). Explanatory note. Exec. V. R. Verbitskii et al. St. Petersburg: VSEGEI map plant, 2007, 255 p. (in Russian)
- Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 1 000 000 (третье поколение). Серия Центрально-Европейская. Лист N-(34) — Калининград. Объяснительная записка / Отв. исп. Н. В. Лукьянова, Ю. Б. Богданов, О. В. Васильева и др. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2011. 226 с.

- State geological map of Russian Federation, scale 1:1 000 000. Sheet N-(34) — Kaliningrad. Explanatory note. St. Petersburg: VSEGEI map reproduction plant, 2011, 226 p. Exec. N. V. Lukianova et al. (in Russian)
- Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1: 1 000 000 (третье поколение). Серия Центрально-Европейская. Листы О-35 — Псков, (N-35), О-36 — Санкт-Петербург. Объяснительная записка / Отв. исп. В. Р. Вербицкий, И. В. Вербицкий, О. В. Васильева, А. Е. Кротова-Путинцева и др. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2012. 510 с.
- State geological map of Russian Federation, scale 1:1 000 000. Sheets O-35 — Pskov, (N-35), O-36 — Saint-Petersburg. Explanatory note. Exec. V. R. Verbitskii et al. Saint-Petersburg: VSEGEI map reproduction plant, 2012, 510 p. (in Russian)
- Дашко Р. Э., Александрова О. Ю., Котюков П. В., Шидловская А. В. Особенности инженерно-геологических условий Санкт-Петербурга // Развитие городов и геотехническое строительство. 2011. № 1. С. 1—47.
- Dashko R. E., Aleksandrova O. I., Kotiukov P. V., Shidlovskaya A. V. Peculiarities of the engineering and geological conditions of St. Petersburg. Urban development and geotechnical construction, 2011, No. 1, pp. 1—47. (in Russian)
- Загородных В. А. Палеоврезы в дочетвертичную поверхность на юго-западе Прибалтики / Геоинформатика. 1999. № 4. С. 33—37.
- Zagorodnykh V. A. Paleoincisions in the Pre-Quaternary surface in the south-west of the Baltic. Geoinformatika, 1999, No. 4, pp. 33—37. (in Russian)
- Карпукхина Н. В., Маккавеев А. Н., Захаров А. Л., Константинов Е. А. и др. Озерно-ледниковая терраса в Изборско-Мальской долине: строение, возраст и механизм формирования // Геоморфология. 2022. Т. 53, № 1. С. 65—80.
- Karpukhina N. V., Makkaveev A. N., Zakharov A. L., Konstantinov E. A. et al. Glacier-lake terrace in the Izborsk-Malskaya valley: structure, age and formation mechanism. Geomorphology, 2022, V. 53, No. 1, pp. 65—80. (in Russian)
- Квасов Д. Д. Позднечетвертичная история крупных озер и внутренних морей Восточной Европы. Л.: Наука, 1975. 278 с.
- Kvasov D. D. Late Quaternary history of big lakes and inland seas of Eastern Europe. Leningrad: Nauka, 1975, 278 p. (in Russian)
- Квасов Д. Д., Малаховский Д. Б., Ауслендер В. Г., Вонсавичус В., Кальберг Э. А., Каяк К. Ф., Ковалевский М. И., Лобачев И. Н., Экман И. М. О доледниковых речных системах северо-запада Восточно-Европейской равнины: Материалы совещания геоморфол. комиссии 7—8 февраля 1972 г. // Проблемы перестройки и перехвата речных долин. М., 1975. С. 82—87. (Изв. Московского филиала географического общества СССР).
- Kvasov D. D., Malakhovsky D. B., Auslender V. G., Vonsavichus V., Kalberg E. A., Kayak K. F., Kovalevsky M. I., Lobachev I. N., Ekman I. M. On preglacial river systems of the northwest of the East European Plain: Proceedings of the geomorphology commission meeting. February 7—8, 1972. Problems of restructuring and interception of river valleys. Moscow, 1975, pp. 82—87. (Proc. of the Moscow Branch of the Geographical Society of the USSR). (in Russian)
- Комаровский М. Е. Палеоложбины Белорусского Поозерья. Минск: БГУ, 2009. 181 с.
- Komarovskiy M. E. Palaeo-valleys in the Belarusian Poozerie area. Minsk: Belarusian State University, 2009, 181 p. (in Russian)
- Комаровский М. Е. Значение рельефа в возникновении ледниковых ложбин в Беларуси // Журнал Белорусского государственного университета. География. Геология. 2021. № 1. С. 93—106. DOI:10.33581/2521-6740-2021-1-93-106
- Komarovskiy M. E. The importance of topography in the occurrence of glacial valleys in Belarus. Journal of the Belarusian State University. Geography and Geology, 2021, No. 1, pp. 93—106. DOI:10.33581/2521-6740-2021-1-93-106 (in Russian)
- Комаровский М. Е. Морфология и генезис ясельдинских ледниковых ложбин в Беларуси // Там же. 2022. № 2. С. 117—143. DOI:10.33581/2521-6740-2022-2-117-143
- Komarovskiy M. E. Morphology and genesis of the Yaselda glacial valleys in Belarus. Ibid. 2022, No. 2, pp. 117—143. (in Russian)
- Комаровский М. Е., Хилькевич Е. В. Влияние термических условий в ложе последнего ледникового покрова на распределение ледниковых ложбин Белорусского Поозерья / Там же. 2022. № 1. С. 101—115. DOI:10.33581/2521-6740-2022-1-101-115
- Komarovskiy M. E., Khilkevich E. V. Influence of the thermal conditions within the bed of the last ice sheet on the distribution of glacial valleys of the Belarusian Poozerie area. Ibid. 2022, No. 1, pp. 101—115. DOI:10.33581/2521-6740-2022-1-101-115 (in Russian)
- Мейронс З. В., Страуме Я. А., Юшкевич В. В. Характеристика подчетвертичной поверхности Латвии и некоторые вопросы формирования погребенных «долин» // Вопросы четвертичной геологии. Рига: Зинатне, 1974. Т. VII. С. 9—21.
- Meirons Z., Straume J., Iushkevichs V. Sub-Quaternary surface in Latvia and some aspects of the formation of buried “valleys”. Problems of Quaternary geology, 1974, Riga: Publishing house Zinatne, V. 7, pp. 9—21. (in Russian)
- Николаева Т. Н., Норова Л. П. Инженерно-геологические условия строительства в районе палеодолины на северо-западе Санкт-Петербурга // Записки Горного института. 2013. № 200. С. 231—236.
- Nikolaeva T. N., Norova L. P. Engineering-geological conditions of building in zone paleovalleys in northwest of St. Petersburg. Journal of Mining Institute. 2013, No. 200, pp. 231—236. (in Russian)
- Петров О. В., Филиппов Н. Б., Богатырев И. В. и др. Итоги первого этапа создания 3D-модели подземного пространства Санкт-Петербурга. Охрана окружающей среды, природопользование и обеспечение экологической безопасности в Санкт-Петербурге в 2022 году. СПб.: Сезам, 2023. С. 335—345.
- Petrov O. V., Filippov N. B., Bogatyrev I. V. et al. Results of the first stage of 3D-model creation of underground space of Saint-Petersburg. Environmental protection, environmental management and environmental safety in St. Petersburg in 2022, St. Petersburg: Sezam, 2023, pp. 335—345. (in Russian)
- Погребенные палеоврезы поверхности дочетвертичных пород Южной Прибалтики / Отв. ред. А. А. Гайгалас. Вильнюс: Мокслас, 1976. 140 с.



- The buried paleo-incisions of sub-Quaternary rocks surface of the south-east Baltic region. A. A. Gaigalas (ed.). Vilnius: Mokslas Publishers, 1976, 140 p. (in Russian)
- Рухина Е. В. О предчетвертичных долинах северо-западной части Русской платформы и их геологическом значении // Труды Ленинградского общества естествоиспытателей. 1957. Т. LXIX (2). С. 151—157.
- Rukhina E. V. About pre-Quaternary valleys of the northwestern part of the Russian Platform and their geological importance. Proceedings of the Leningrad Society of Naturalists, 1957, V. 69(2), pp. 151—157. (in Russian)
- Семенчук А. В. Условия формирования эксплуатационных запасов подземных вод юго-западной части Калининградского полуострова // Региональная геология и металлогения. 2017. № 69. С. 61—68.
- Semenchuk A. V. Formation conditions of useful groundwater resources in southwestern part of the Kaliningrad peninsula. Regional Geology and Metallogeny, 2017, 69, pp. 61—68. (in Russian)
- Спиридонов А. И. О происхождении переуглублений в бассейнах рек северной части Восточно-Европейской платформы // Возраст и генезис переуглублений на шельфах и история речных долин / Под ред. М. Н. Алексеева, Н. И. Николаева, В. Л. Яхимовича. М.: Наука, 1984. С. 193—197.
- Spiridonov A. I. On the origin of overdeepenings in river basins in the northern part of the East European Platform. Overdeepenings age and origin on the shelves and the history of river valleys. M. N. Alekseev, N. I. Nikolaev, V. L. Iakhimovich (eds). Moscow: Nauka, 1984, pp. 193—197. (in Russian)
- Таваст Э. Х., Раукас А. В. Рельеф коренных пород Эстонии. Таллин: Валгус, 1982. 194 с.
- Tavast E., Raukas A. The bedrock relief of Estonia. Tallinn: Valgus, 1982, 194 p. (in Russian)
- Эберхард Г. Я. Морфология и генезис некоторых типов долин и долинообразных форм в бассейне р. Даугава // Вопросы четвертичной геологии. Рига: Зинатне, 1969. Т. IV. С. 103—120.
- Eberkhard G. I. The morphology and genesis of some types of valleys in the Daugava basin. Problems of Quaternary geology, V. 4, Riga: Zinatne, 1969, pp. 103—120. (in Russian)
- Эберхард Г. Я. О некоторых особенностях древних врезов на территории Латвии и их формировании // Вопросы четвертичной геологии. Рига: Зинатне, 1975. Т. 8. С. 24—30.
- Eberkhard G. I. On some peculiarities of ancient incisions of Latvia and their development. Problems of Quaternary geology, V. 8, Riga: Zinatne, 1975, pp. 24—30. (in Russian)
- Эберхард Г. Я. К вопросу о ледниковом переформировании древних погребенных врезов // Доледниковый рельеф северо-запада Русской равнины. Л.: Изд. ГО СССР, 1982. С. 45—50.
- Eberkhard G. I. On the issue of the glacial re-formation of ancient buried incisions. Preglacial Relief of the Northwest of the Russian Plain. Leningrad: GO USSR, 1982, pp. 45—50. (in Russian)
- Asch K. (ed.) The 1:5 million scale International Geological Map of Europe and Adjacent Areas — IGME 5000. Hannover: BGR, 2005.
- Bitinas A. Some remarks on distribution and genesis of palaeoincisions in the East Baltic Area. Geological Quarterly, 1999, 43 (2), pp. 183—188.
- Karpukhina N., Bricheva S., Konstantinov E. et al. The Origin of Terraces in Buried Valleys in the Northwest of the East European Plain. Russian Geology and Geophysics, 2021, 62, pp. 194—206. DOI:10.2113/RGG20194049
- Kehew A. E., Piotrowski J. A. and Jørgensen F. Tunnel Valleys: Concepts and controversies — A review. Earth Science Reviews, 2012, 113, pp. 33—58.
- Krotova-Putintseva A. Y., Verbitskiy V. R. Preglacial geomorphology of the northern Baltic Lowland and the Valdai Hills, northwestern Russia. Bull. Geol. Soc. Finland, 2012, 84, pp. 58—68.
- Krotova-Putintseva A. Y. Genesis of buried valleys in the northwest of the East-European Platform. In: Sarala P., Johansson P. (Eds.), From Past to Present — Late Pleistocene, Last Deglaciation and Modern Glaciers in the Centre of Northern Fennoscandia. Excursion guide and abstracts of the INQUA Peribaltic Working Group Meeting and Excursion. Rovaniemi: Geological Survey of Finland, 2017, pp. 118—119.
- Mikhnevich G. Composition of Pre-Quaternary surface and Quaternary sediments allocation on the territory of the Kaliningrad Region. In: Gritsenko V. A., Sivkov V. V., Yurov A. V., Kostianoy A. G. (Eds.) Terrestrial and Inland Water Environment of the Kaliningrad Region. The Handbook of Environmental Chemistry, 2017, vol. 65. Springer, Cham, pp. 45—79. DOI:10.1007/698\_2017\_87
- Rattas M. Spatial distribution and morphological aspects of eskers and bedrock valleys in north Estonia: implications for the reconstruction of a subglacial drainage system under the Late Weichselian Baltic Ice Stream. In: Applied Quaternary Research in the central part of glacial terrain (Johansson, P. & Sarala, P., eds), Geological Survey of Finland, Special Paper, 2007, 46, pp. 63—68.
- Raukas A., Tavast E., Vaher R. Vasavere ancient valley, its morphology, genesis and importance in the economy of North-East Estonia. Baltica, 2007, 20 (1—2), pp. 13—18.
- Vaher R., Miidel A., Raukas A., Tavast E. Ancient buried valleys in the city of Tallinn and adjacent area. Estonian journal of Earth Science, 2010, 59 (1), pp. 37—48. DOI:10.3176/earth.2010.1.03
- Van der Vegt P., Janszen A. and Moscariello A. Tunnel valleys: current knowledge and future perspectives. In: Huuse M., Redfern J., Le Heron D. P., Dixon R. J., Moscariello A. and Craig J. (Eds.) Glaciogenic Reservoirs and Hydrocarbon Systems. Geological Society, London, Special Publication, 2012, 368.

Поступила в редакцию / Received 17.10.2024



## U-Pb (SIMS) цирконовая хронология интрузивного магматизма юго-восточной части Ижемской зоны фундамента Печорской синеклизы

В. Л. Андреичев<sup>1</sup>, А. А. Соболева<sup>1</sup>, Е. Г. Довжикова<sup>2</sup>, Ю. Л. Ронкин<sup>3</sup>,  
А. Н. Ларионов<sup>4</sup>, С. А. Сергеев<sup>4</sup>, Э. Л. Миллер<sup>5</sup>, М. А. Кобл<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия; [izo@geo.komisc.ru](mailto:izo@geo.komisc.ru)

<sup>2</sup> Ухтинский государственный технический университет, Ухта, Россия

<sup>3</sup> Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>4</sup> Институт Карпинского, Санкт-Петербург, Россия

<sup>5</sup> Стэнфордский университет, Стэнфорд, США

U-Pb (SIMS)-возраст цирконов из интрузивных пород Ижемской зоны Тиманского мегаблока фундамента Печорской синеклизы, вскрытых пятью скважинами, свидетельствует о двух эпизодах позднедокембрийского интрузивного магматизма. Первый имел место около 600 млн лет назад, на границе рифея – венда, а второй приурочен к позднему венду. Возраст гранитов из скв. 1-Нижняя Омра и 1-Прилуцкая составляет  $602 \pm 2$  и  $593 \pm 14$  млн лет соответственно. Граниты скв. 11-Малая Пера, 1-Южный Джер и диориты скв. 21-Палью имеют возраст 557–536 млн лет и коррелируются с орогенными гранитоидами (555–544 млн лет) Припечорской разломной зоны (предполагаемой сутуры орогена Тиманид).

**Ключевые слова:** Печорская синеклиза, Ижемская зона, фундамент, граниты, диориты, циркон, U-Pb-возраст

## U-Pb (SIMS) zircon chronology of intrusive magmatism of the south-eastern part of the Izhma zone (basement of Pechora Basin)

V. L. Andreichev<sup>1</sup>, A. A. Soboleva<sup>1</sup>, E. G. Dovzhikova<sup>2</sup>, Yu. L. Ronkin<sup>3</sup>,  
A. N. Larionov<sup>4</sup>, S. A. Sergeev<sup>4</sup>, E. L. Miller<sup>5</sup>, M. A. Coble<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Institute of Geology, FRC Komi SC UB RAS, Syktывkar, Russia

<sup>2</sup> Ukhta State Technical University, Ukhta, Russia

<sup>3</sup> Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia

<sup>4</sup> Karpinsky Institute, St. Petersburg, Russia

<sup>5</sup> Stanford University, Stanford, the USA

The results of local U-Pb (SIMS) zircon analysis indicate that plutonic rocks drilled by five boreholes in the Izhma zone of the Timan megablock of the Pechora Basin basement were not intruded simultaneously in the Late Precambrian. The first episode of magmatic activity took place at c. 600 Ma (at the Riphean – Vendian boundary), while the second one is confined to the Late Vendian. The ages of the granites from the 1-Nizhnyaya Omra and 1-Prilukskaya boreholes are  $602 \pm 2$  and  $593 \pm 14$  Ma, respectively. The granites from the 11-Malaya Pera and 1-South Djer boreholes and diorites from the 21-Palyu borehole are 557–536 Ma old, being well correlated to the 555–544 Ma old orogenic granitoids of the Pripechora fault zone (the supposed suture of the Timanides orogen).

**Keywords:** Pechora basin, Izhma zone, basement, granites, diorites, zircon, U-Pb age

### Введение

Геохронологические исследования на Европейском Северо-Востоке России были начаты в 70-е годы прошлого века и поначалу базировались исключительно на K-Ar-методе. Первый обзор 140 возрастных определений по осадочно-метаморфическим и магматическим породам Тиманского поднятия (Тимана, Тиманского кряжа, Тиманской гряды) и прилегающих территорий Мезенской и Печорской синеклиз сделан Г. Н. Акимовой (1980). На рубеже столетий предпочтение стало отдаваться результатам датирования единичных зерен циркона по отношению радиогенных изотопов свинца  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (Gee et al., 2000; Андреичев, Ларионов, 2000), которые не всегда совпада-

ли с Rb-Sr изохронными возрастными (Андреичев, 1998; Андреичев, Литвиненко, 2007) и поэтому требовали дополнительной аргументации. В последние годы при датировании магматических, метаморфических и осадочных пород наиболее востребованным изотопным минералом-геохронометром стал циркон как наиболее устойчивый к вторичным изменениям. Современная прецизионная масс-спектрометрическая аппаратура позволяет проводить локальный изотопный анализ свинца нанограммовых и меньших содержаний в ненарушенных доменах в пределах индивидуального зерна посредством вторично-ионной масс-спектрометрии (SIMS) на ионных микрозондах SHRIMP.

**Для цитирования:** Андреичев В. Л., Соболева А. А., Довжикова Е. Г., Ронкин Ю. Л., Ларионов А. Н., Сергеев С. А., Миллер Э. Л., Кобл М. А. U-Pb (SIMS) цирконовая хронология интрузивного магматизма юго-восточной части Ижемской зоны фундамента Печорской синеклизы // Вестник геонаук. 2024. 11 (359). С. 14–29. DOI: 10.19110/geov.2024.11.2

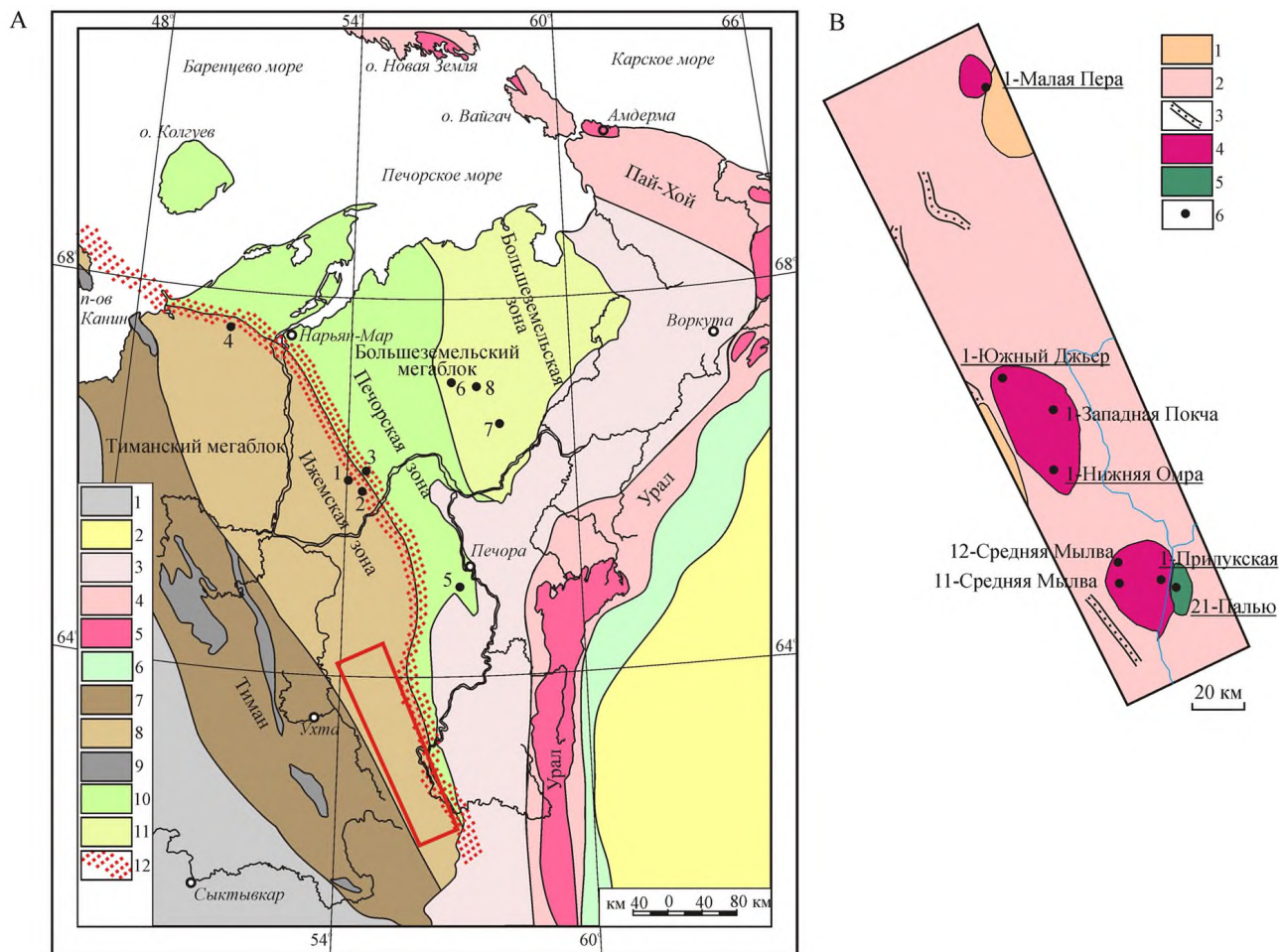
**For citation:** Andreichev V. L., Soboleva A. A., Dovzhikova E. G., Ronkin Yu. L., Larionov A. N., Sergeev S. A., Miller E. L., Coble M. A. U-Pb (SIMS) zircon chronology of intrusive magmatism of the south-eastern part of the Izhma zone (basement of Pechora Basin). Vestnik of Geosciences, 2024, 11 (359), pp. 14–29, doi: 10.19110/geov.2024.11.2



Именно такие исследования необходимы для выяснения возраста магматических пород фундамента Печорской синеклизы. В нашем распоряжении имеется коллекция кернового материала из скважин, вскрывших фундамент Печорской синеклизы, позволившая провести SIMS-датирование цирконов и установить возраст интрузивного магматизма.

### Основные черты геологического строения Печорской синеклизы

Печорская синеклиза представляет собой крупную региональную тектоническую структуру в составе Тимано-Печорской плиты и располагается между Тиманом и Предуральским краевым прогибом (рис. 1). Тиман является юго-западным ограничением плиты



**Рис. 1. А** — тектоническое строение фундамента Печорской синеклизы и ее обрамления (по Тимано-Печорский..., 2000; Белякова и др., 2008): 1 — Восточно-Европейский кратон; 2 — Западно-Сибирская плита; 3—6 — Урал: 3 — Предуральский краевой прогиб, 4 — Западно-Уральская мегазона, палеозойские комплексы Пай-Хоя, о-ва Вайгач и архипелага Новая Земля, 5 — Центрально-Уральская мегазона, верхнедокембрийские комплексы Пай-Хоя, о-ва Вайгач и архипелага Новая Земля, 6 — Восточно-Уральская мегазона; 7—11 — фундамент Тимано-Печорской плиты: 7 — Тиман, 8 — Ижемская зона, 9 — выходы на поверхность комплексов фундамента, 10 — Печорская зона, 11 — Большеземельская зона, 12 — Припечорская зона разломов (северо-западная часть — Чаркаю-Пылеметский разлом, юго-восточная часть — Илыч-Чикшинский разлом). **В** — строение фундамента юго-восточной части Ижемской зоны по геофизическим данным и результатам бурения: 1 — сланцы и кварцитопесчаники верхнего рифея; 2 — конгломераты, полимиктовые алевролиты, красноцветные алевросланцы венда(?); 3 — пласты магнитных пород; 4—5 — интрузивные породы вендского возраста: 4 — граниты, гранодиориты, 5 — габбродiorиты, диориты, плагиограниты; 6 — скважины, вскрывшие магматические породы. Цифрами обозначены скважины: 1 — 1-Чаркаю, 2 — 1-Южная Чаркаю, 3 — 1-Восточная Чаркаю, 4 — 54-Седуха, 5 — 1-Новая, 6 — 26-Восточная Харьяга, 7 — 2-Вейк, 8 — 4-Сандивей. Подчеркнуты названия скважин, обсуждаемых в этой работе

**Fig. 1. A** — tectonic structure of the basement of the Pechora basin and its frame (according to Timan-Pechora..., 2000; Belyakova et al., 2008): 1 — East European Craton; 2 — West Siberian Plate; 3—6 — the Urals: 3 — Cis-Ural Foredeep, 4 — West Ural megazone, Paleozoic complexes of Pai-Khoi, Vaigach Island, and Novaya Zemlya Archipelago, 5 — Central Ural megazone, Upper Precambrian complexes of Pai-Khoi, Vaigach Island, and Novaya Zemlya Archipelago, 6 — East Ural megazone; 7—11 — basement of the Pechora plate: 7 — Timan; 8 — Izhma zone; 9 — exposures of the basement; 10 — Pechora zone; 11 — Bolshezemelskaya zone; 12 — Pripechorya fault zone (northwestern part — Charkayu-Pylemets fault, southeastern part — Ilych-Chikshino fault). **B** — basement structure of the south-eastern part of the Izhma zone according to geophysical data and drilling results: 1 — Upper Riphean schists and quartzite-sandstones; 2 — conglomerates, polymictic siltstones, red-coloured Vendian siltstones; 3 — layers of magnetic rocks; 4—5 — intrusive rocks of Vendian age: 4 — granites, granodiorites, 5 — gabbro-diorites, diorites, plagiogranites; 6 — boreholes that reached igneous rocks. Numbers indicate boreholes: 1 — 1-Charkayu, 2 — 1-South Charkayu, 3 — 1-East Charkayu, 4 — 54-Seduyakha, 5 — 1-Novaya, 6 — 26-East Kharyaga, 7 — 2-Veyak, 8 — 4-Sandivey. The names of the boreholes discussed in this paper are underlined

и включается в ее состав. В геологическом строении синеклизы участвуют дислоцированные осадочно-метаморфические и прорывающие их магматические образования верхнедокембрийского фундамента, перекрытые ордовикско-кайнозойским платформенным чехлом неметаморфизованных осадочных и вулканогенных пород. Мощность чехла изменяется от 4–7 км в центральных частях впадин синеклизы до 1–4 км на сводах и поднятиях, поэтому выяснение строения фундамента Печорской синеклизы затруднено по причине ограниченности геологической информации, получаемой исключительно по керну скважин разных категорий глубиной до 5 км. В отдельных блоках Тимана за счет глубокого эрозионного среза породные комплексы фундамента выходят на поверхность.

Долгое время суждения о строении и тектонической природе фундамента Печорской синеклизы основывались на общих геологических соображениях, анализе региональных геофизических полей, характере дислокаций платформенного чехла, и лишь с начала 50-х годов прошлого столетия в связи с проведением геолого-разведочных работ на нефть и газ стала накапливаться геологическая информация о составе позднедокембрийских образований. Обобщение геологических и геофизических материалов по скважинам, вскрывшим фундамент, проводилось в основном Л. Т. Беляковой (1982, 1988; Рифей..., 1987; Белякова, Степаненко, 1990, 1991). Эти данные, дополненные сведениями по немногочисленным вновь пробуренным скважинам, в настоящее время составляют фактологическую основу для выяснения строения и геодинамического развития закрытой части Печорской синеклизы (Тимано-Печорский..., 2002; Белякова и др., 2008; Pease et al., 2004).

На основании геофизических данных и результатов бурения в составе фундамента Тимано-Печорской плиты по вещественному составу и характеру магматизма выделяются Тиманский мегаблок, включающий собственно Тиман и прилегающую к нему с северо-востока Ижемскую зону, и Большеземельский мегаблок в составе Печорской и Большеземельской зон (Дедеев и др., 1974; Белякова, 1983; Дедеев, Запорожцева, 1985; Белякова и др., 2008). Граница между мегаблоками проводится по Припечорской разломной зоне, состоящей из Чаркаю-Пылемецкого и Илыч-Чикшинского глубинных разломов, простирающихся в северо-западном направлении от Урала до Печороморской впадины (Костюченко, 1994; Оловянишников и др., 1996). Разломы, не выраженные на поверхности, зафиксированы по положительной магнитной аномалии, именуемой Припечорской (Гафаров, 1970). Ее связь с изверженными породами подтверждается результатами глубокого бурения.

В строении Тиманского мегаблока принимают участие верхнерифейские преимущественно терригенные отложения, а на Тимане выходят на поверхность и карбонатные породы. В Ижемской зоне вскрытые скважинами породы сопоставляются по составу протолита с рифейскими сланцами Тимана. Из интрузивных образований преобладают гранитоиды, реже встречаются монцитониты, сиениты и диориты.

В Печорской и в Припечорской зонах фундамент сложен дислоцированными вулканогенными породами базальт-андезит-дацит-риолитовой известково-ще-

лочной серии и их туфами с прослоями филлитовидных сланцев. Интрузивные образования различного состава, от кислого до ультраосновного, устанавливаются по геофизическим данным и результатам бурения.

В Большеземельской зоне верхняя часть разреза представлена верхнерифейско-вендскими красноватыми и сероцветными ритмично-слоистыми терригенными и туфотерригенными отложениями с преобладанием туфитов и кислых вулканитов. Ниже предполагается развитие основных и ультраосновных пород. Интрузивные породы представлены гранитоидами и габбро.

Особенности строения фундамента Печорской синеклизы, спектр магматических пород дают основание интерпретировать Тиманский мегаблок как северо-восточную (в современных координатах) пассивную континентальную окраину Восточно-Европейского континента (Пучков, 1975; Гецен, 1991). Она простиралась до Припечорской зоны разломов, представляющей собой сутуру орогена Тиманид — след замыкания Печорского океана (Белякова, Степаненко, 1990, 1991; Пучков, 2005; Белякова и др., 2008) в результате аккреционных (Белякова и др., 2008) или коллизионных (Кузнецов и др., 2006, 2007) процессов. В этой зоне, а также в расположенных северо-восточнее Печорской и Большеземельской зонах обнаруживаются породы, образовавшиеся в условиях активной окраины (Белякова, Степаненко, 1991; Довжикова и др., 2000; Белякова и др., 2008).

Возраст интрузивных пород фундамента Печорской синеклизы в разное время основывался на K-Ar, Rb-Sr и Pb-Pb изотопно-геохронометрических данных (Акимова, 1980; Фишман и др., 1981; Андреичев, Литвиненко, 2007; Андреичев, Ларионов, 2000; Gee et al., 2000), а в последнее десятилетие основное внимание было уделено локальным U-Pb (SIMS) изотопным анализам циркона, в результате чего современными возрастными данными были охарактеризованы магматические породы Припечорской, Печорской и Большеземельской зон (Андреичев и др., 2014а; 2017а; 2023а; 2023б; Соболева и др., 2023).

В настоящем сообщении мы приводим геохимические и U-Pb (SIMS)-данные по цирконам из интрузивных пород, вскрытых пятью скважинами в юго-восточной части Ижемской зоны в 1950–60-е годы: 1-Нижняя Омра, 1-Прилукская, 11-Малая Пера, 1-Южный Джьер и 21-Палью (рис. 1).

## Методы исследования

Концентрации петрогенных элементов, представленных в виде оксидов, определены методом традиционного химического анализа в Тимано-Печорском научно-исследовательском центре (Ухта) и Институте геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН (Сыктывкар). Определения содержаний элементов-примесей выполнены методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) в ЦКП «Геоаналитик» Института геологии и геохимии УрО РАН (Екатеринбург), процедуры опубликованы (Ронкин и др., 2005).

U-Pb-датирование единичных зерен циркона из скважин 1-Нижняя Омра, 11-Малая Пера, 1-Южный Джьер и 21-Палью проводилось в Центре изотопных исследований Института Карпинского (Санкт-Петербург)



на ионном микрозонде SHRIMP-IIe, а изображения внутренней структуры цирконов получены на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500 с катодолюминесцентной системой CLI/QUA2. Цирконы из скв. 1-Прилукская исследовались в Центре микроанализа Стэнфордского университета и Геологической службы США (SUMAC) на ионном микрозонде SHRIMP-RG. Изображения цирконов получены на сканирующем электронном микроскопе JEOL LV 5600, оснащенный катодолюминесцентным детектором. Изотопные измерения выполнялись согласно стандартным процедурам: SHRIMP-IIe (Larionov et al., 2004), SHRIMP-RG (Ireland, Gibson, 1998; Coble et al., 2018). Обработка полученных аналитических данных проведена с использованием программы SQUID-2 (Ludwig, 2009), для статистического анализа и построения U-Pb-диаграмм использованы приложения Isoplot 3.75 (Ludwig, 2012) для программы Microsoft Excel и IsoplotR (Vermeesch, 2018). Отношения Pb/U нормированы на значение  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = 0.0668$  в стандартном цирконе TEMORA, что соответствует возрасту 416.75 млн лет (Black et al., 2003).

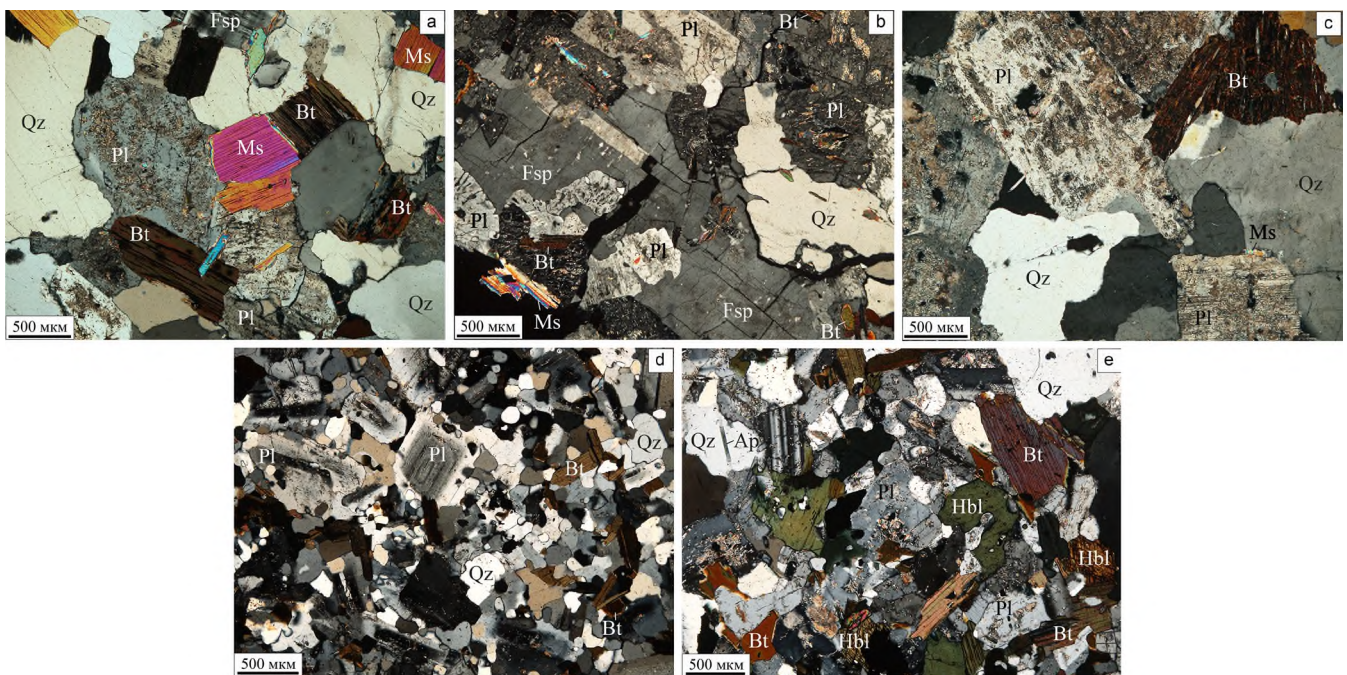
### Особенности минерального и химического состава пород

Граниты восточной и юго-восточной части Ижемской зоны объединяются в нижнеомринский комплекс двуслюдяных гранитов (Белякова, Степаненко, 1990, 1991 и др.). Он представлен весьма крупным телом, вскрытым скважиной 11-Малая Пера на глубине 3311–3353 м, а также двумя массивами: Нижнеомринским и Прилукским (рис. 1). Нижнеомринский массив вскрыт скважинами 1-Нижняя Омра (1946–1970.1 м), 1-Западная Покча (2170–2268.4 м), 1-Южный Джьер (2232–

2305.4 м), а Прилукский — скважинами 1-Прилукская (3014–3122 м), 11-Средняя Мыльва (2270–2363 м) и 12-Средняя Мыльва (2325–2406 м). Гранитные тела фиксируются в физических полях как гравитационные минимумы и отрицательные магнитные аномалии. Геологические взаимоотношения с вмещающими породами установлены в скв. 12-Средняя Мыльва, где наблюдается рвущий контакт гранитов с дислоцированными биотитовыми сланцами фундамента (Белякова и др., 2008).

Доминирующим петротипом являются двуслюдяные граниты (рис. 2), и лишь в краевой части Нижнеомринского массива (скв. 1-Южный Джьер) отмечаются биотитовые гранодиориты, а в скв. 1-Прилукская среди мелкозернистых гранитов наблюдаются крупнозернистые пегматоидные граниты. Преобладают розоватые и серые массивные равномерно мелко- и среднезернистые породы гранитовой структуры. Главными породообразующими минералами являются кварц, калиевый полевой шпат и плагиоклаз, во второстепенных количествах присутствуют биотит и мусковит, акцессорные минералы представлены магнетитом, апатитом, цирконом, гранатом, титанитом, турмалином, монацитом, ксенотимом. Вторичные изменения гранитоидов проявлены преимущественно в зонах расщелачивания и выражаются в развитии хлорита, серицита, кальцита, эпидота, новообразованного кварца, целестина, молибденита, пирита и халькопирита.

Кроме гранитов исследовались амфибол-биотитовые диориты, вскрытые скв. 21-Палью (3360–3524 м) восточнее Прилукского гранитного массива, практически на границе с зоной Илыч-Чикшинского разлома. Серые мелко- и среднезернистые диориты, инъецированные мелкими крутопадающими телами лейкогранитов, имеют массивную, на отдельных



**Рис. 2.** Микрофотографии шлифов из скважин (с анализатором): а — 1-Нижняя Омра (обр. 125), б — 1-Прилукская (обр. 33), с — 11-Малая Пера (обр. 22), д — 1-Южный Джьер (обр. 19), е — 21-Палью (обр. 30-11). Qz — кварц, Pl — плагиоклаз, Fsp — щелочной полевой шпат, Bt — биотит, Hbl — роговая обманка, Ms — мусковит, Ap — апатит

**Fig. 2.** Thin-section photomicrographs in cross polarized light from boreholes: а — 1-Nizhnyaya Omra (sample 125), б — 1-Prilukskaya (sample 33), с — 11-Malaya Pera (sample 22), д — 1-South Djier (sample 19), е — 21-Palyu (sample 30-11). Qz — quartz, Pl — plagioclase, Fsp — alkali feldspar, Bt — biotite, Hbl — hornblende, Ms — muscovite, Ap — apatite



участках трахитоидную текстуру, обусловленную параллельной ориентировкой лейст плагиоклаза. Структура пород гипидиоморфнозернистая, с элементами порфировидной (рис. 2). Диориты сложены плагиоклазом, роговой обманкой, биотитом, кварцем и микроклин-пертитом, акцессорные минералы представлены апатитом, цирконом и рудным минералом, практически нацело замещенным титанитом.

Большинство изученных гранитоидов имеют нормальную щелочность (табл. 1) за исключением части пород скв. 1-Прилукская, содержащих повышенное (до 9.63 мас. %) количество щелочей.

По петрохимической классификации (рис. 3, а) породы, вскрытые скв. 1-Нижняя Омра, относятся к адамеллитам, гранитам, плагиогранитам и плагиолейкогранитам. Гранитоиды скв. 1-Прилукская являются гранитами, субщелочными и щелочными гранитами.

Скв. 11-Малая Пера вскрывает трондьемиты и адамеллиты, а скв. 1-Южный Джьер — тоналиты, гранодиориты и граниты. Изученные породы скв. 21-Палью относятся к диоритам и кварцевым диоритам.

По величине отношения  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  преобладающий тип щелочности гранитоидов и диоритов — калиево-натриевый. Натриевую специфику имеют все гранитоиды скв. 1-Южный Джьер ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 1.31\text{--}1.57$ ), два состава гранитоидов скв. 1-Нижняя Омра ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 2.79$  и  $2.84$ ) и один кварцевый диорит скв. 21-Палью ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 4.14$ ). Относительно повышенное содержание  $\text{K}_2\text{O}$  отмечается только в одном образце субщелочного гранита из скв. 1-Прилукская ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O} = 0.05$ ). По содержанию  $\text{K}_2\text{O}$  диориты и кварцевые диориты скв. 21-Палью и большинство гранитоидов относятся к высококалиевым породам, часть гранитоидов скв. 1-Нижняя Омра и скв. 1-Южный Джьер — к умеренно-калиевым.

Таблица 1. Содержания петрогенных оксидов в интрузивных породах Ижемской зоны, мас. %

Table 1. Main oxide contents in plutonic rocks of Izhma zone, wt. %

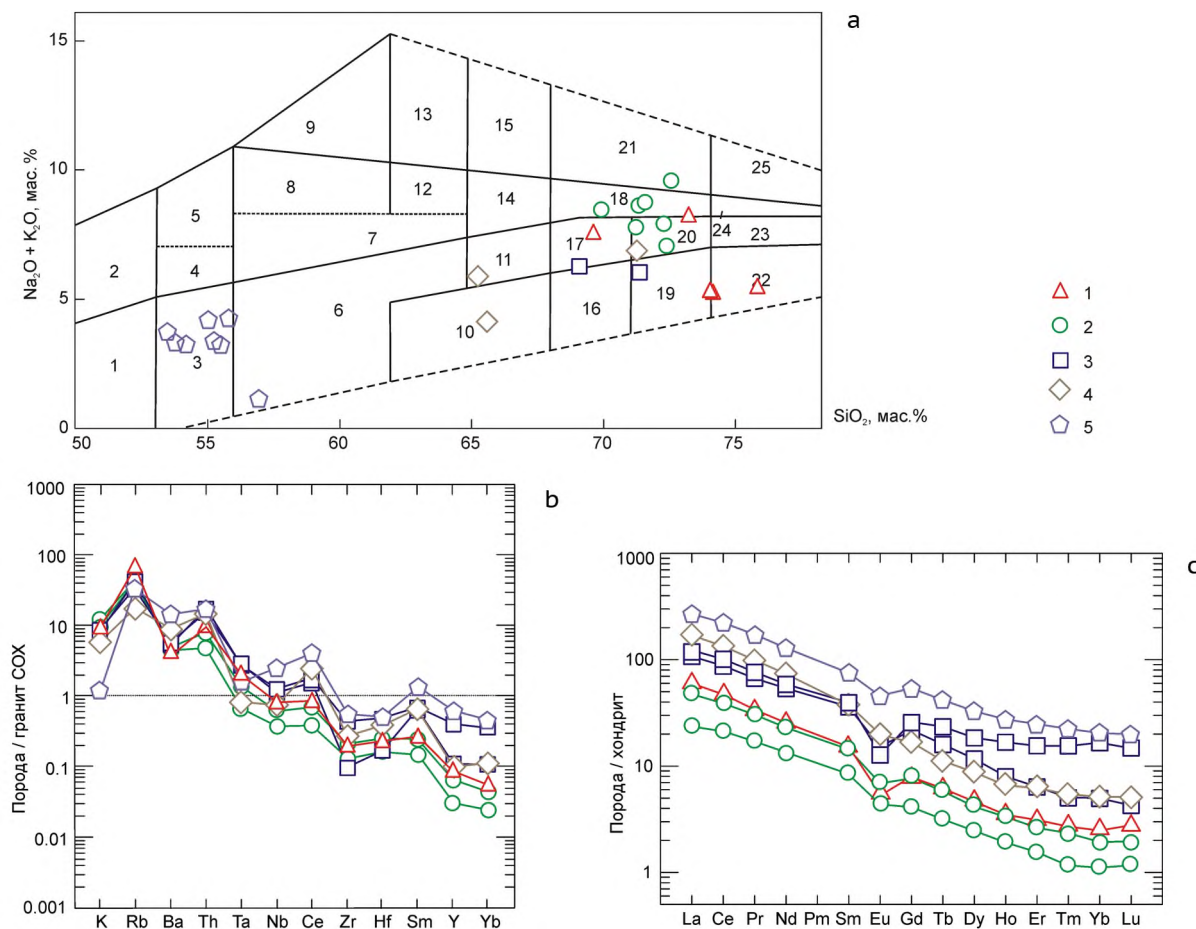
| Скважина<br>Borehole           | 1-Нижняя Омра<br>1-Nizhnyaya Omra |        |       |       |       | 1-Прилукская<br>1-Prilukskaya |               |        |       |                   |                 |               |
|--------------------------------|-----------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------------------------------|---------------|--------|-------|-------------------|-----------------|---------------|
| Глубина, м<br>Depth, m         | 1960—1970.1                       |        |       |       |       | 3049                          | 3101.2—3109.2 |        |       | 3109.2—<br>3114.9 | 3114.9—<br>3117 | 3117—<br>3122 |
| № образца<br>Sample No.        | 125                               | 125/1  | 125/2 | 125/3 | 125/4 | 32                            | 33            | 33/1   | 33/2  | 33/3              | 33/4            | 33/5          |
| SiO <sub>2</sub>               | 72.90                             | 69.36  | 73.72 | 75.51 | 73.83 | 71.30                         | 70.94         | 71.98  | 72.28 | 69.66             | 72.10           | 71.04         |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.33                              | 0.00   | 0.11  | 0.17  | 0.05  | 0.15                          | 0.20          | 0.20   | 0.16  | 0.20              | 0.20            | 0.20          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 13.84                             | 17.60  | 16.18 | 15.28 | 16.47 | 14.65                         | 14.92         | 14.33  | 14.52 | 14.78             | 14.82           | 14.92         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.48                              | 0.66   | 0.16  | 0.52  | 1.00  | 1.76                          | 0.32          | 0.10   | 0.07  | 0.72              | 1.84            | 0.57          |
| FeO                            | 1.19                              | 2.49   | 0.86  | 0.15  | 0.50  | 0.22                          | 1.44          | 1.51   | 0.93  | 0.22              | 0.22            | 1.22          |
| MnO                            | 0.03                              | 0.03   | 0.02  | 0.00  | 0.00  | 0.02                          | 0.03          | 0.02   | 0.00  | 0.01              | 0.03            | 0.01          |
| MgO                            | 0.39                              | 0.33   | 0.30  | 0.32  | 0.00  | 1.04                          | 1.04          | 1.11   | 0.16  | 0.96              | 1.12            | 0.88          |
| CaO                            | 0.91                              | 1.26   | 0.90  | 0.59  | 0.84  | 0.90                          | 1.57          | 1.34   | 1.00  | 1.12              | 1.34            | 1.01          |
| Na <sub>2</sub> O              | 4.18                              | 3.17   | 2.66  | 4.68  | 4.55  | 3.37                          | 3.35          | 2.95   | 2.86  | 0.38              | 3.73            | 2.67          |
| K <sub>2</sub> O               | 4.37                              | 4.87   | 3.56  | 1.68  | 1.60  | 5.62                          | 4.85          | 5.32   | 6.77  | 8.35              | 3.89            | 6.19          |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.14                              | 0.15   | 0.14  | 0.00  | 0.00  | 0.09                          | 0.08          | 0.19   | 0.16  | 0.22              | 0.10            | 0.21          |
| П.п.п. / LOI                   | 0.83                              | 1.22   | 0.14  | 0.86  | 0.44  | 1.16                          | 1.27          | 1.16   | 1.00  | 2.71              | 0.85            | 1.14          |
| Сумма / Sum                    | 99.59                             | 101,14 | 98.75 | 99.76 | 99.28 | 100.28                        | 100.01        | 100.21 | 99.91 | 99.33             | 100.24          | 100.06        |

| Скважина<br>Borehole           | 11-Малая Пера<br>11-Malaya Pera |       | 1-Южный Джьер<br>1-South Djer |             |       | 21-Палью<br>21-Palyu |       |       |       |       |           |        |       |
|--------------------------------|---------------------------------|-------|-------------------------------|-------------|-------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-----------|--------|-------|
| Глубина, м<br>Depth, m         | 3316—3324                       |       | 2200                          | 2262.6—2265 |       | 3391.9—3395.9        |       |       |       |       | 3520—3524 |        |       |
| № образца<br>Sample No.        | 22                              | 22/1  | 19                            | 19/1        | 19/2  | 30/10                | 30/11 | 30/15 | 30/32 | 30/36 | 32/7      | 32/9   | 32/10 |
| SiO <sub>2</sub>               | 71.10                           | 68.84 | 65.06                         | 70.98       | 65.40 | 53.46                | 56.88 | 55.20 | 55.00 | 55.76 | 53.74     | 55.46  | 54.14 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.45                            | 0.40  | 0.80                          | 0.26        | 0.84  | 1.59                 | 1.84  | 2.00  | 1.47  | 1.33  | 1.95      | 1.91   | 1.94  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 13.28                           | 15.42 | 15.64                         | 15.75       | 16.33 | 16.26                | 16.86 | 17.00 | 16.18 | 16.46 | 15.71     | 16.28  | 15.97 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.45                            | 3.67  | 1.48                          | 0.39        | 0.78  | 2.83                 | 2.96  | 2.65  | 2.41  | 2.48  | 4.85      | 4.11   | 4.39  |
| FeO                            | 2.92                            | -     | 3.16                          | 1.90        | 3.73  | 6.68                 | 5.55  | 6.23  | 5.93  | 5.17  | 6.14      | 6.38   | 6.35  |
| MnO                            | 0.06                            | 0.04  | 0.07                          | 0.23        | 0.07  | 0.15                 | 0.15  | 0.15  | 0.14  | 0.13  | 0.15      | 0.15   | 0.18  |
| MgO                            | 1.50                            | 1.18  | 1.68                          | 0.08        | 1.62  | 4.01                 | 4.42  | 4.12  | 4.57  | 4.19  | 3.61      | 3.52   | 3.21  |
| CaO                            | 1.12                            | 0.74  | 3.87                          | 1.38        | 4.12  | 6.46                 | 6.38  | 6.18  | 5.91  | 5.91  | 5.80      | 6.25   | 6.24  |
| Na <sub>2</sub> O              | 2.79                            | 3.36  | 3.86                          | 4.26        | 3.24  | 2.83                 | 2.36  | 2.48  | 2.76  | 2.89  | 2.27      | 2.39   | 2.34  |
| K <sub>2</sub> O               | 4.04                            | 3.67  | 2.84                          | 3.26        | 2.07  | 2.18                 | 0.57  | 2.25  | 2.62  | 2.56  | 2.42      | 2.21   | 2.29  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.13                            | 0.14  | 0.25                          | 0.00        | 0.00  | 0.25                 | 0.25  | 0.25  | 0.25  | 0.24  | 0.37      | 0.34   | 0.36  |
| П.п.п. / LOI                   | 2.00                            | 2.43  | 1.39                          | 1.16        | 1.03  | 2.41                 | 1.24  | 1.37  | 1.99  | 2.44  | 2.20      | 1.72   | 1.69  |
| Сумма / Sum                    | 99.84                           | 99.89 | 100.10                        | 99.65       | 99.23 | 99.11                | 99.46 | 99.88 | 99.23 | 99.56 | 99.21     | 100.72 | 99.10 |



По содержанию элементов-примесей исследуемые гранитоиды можно разбить на две группы: I — из скв. 1-Нижняя Омра и 1-Прилуцкая, II — из скв. 11-Малая Пера и 1-Южный Джер (табл. 2). По сравнению с модельным составом гранитов срединно-океанических хребтов (Pearce et al., 1984) гранитоиды I группы обогащены крупноионными литофильными элементами (LILE) — K (1.33–6.93 мас. %), Rb (157; 276 г/т), Ba (187; 238 г/т), а также Th (6.20; 7.58 г/т) и обеднены высокозарядными элементами (HFSE) — Nb (5.97; 7.89 г/т), REE, Zr (64.0; 71.1 г/т), Hf (2.06; 2.26 г/т) (рис. 3, b). Гранитоиды II группы примерно так же обогащены LILE (K — 1.72–3.35 мас. %, Rb — 71; 128 г/т, Ba — 285;

449 г/т), Th (11.4; 11.7 г/т) и дополнительно легкими редкими землями (LREE) и обеднены HFSE — Zr (32.2; 90.8 г/т), Hf (1.51; 3.42 г/т) — и тяжелыми редкими землями (HREE). Их главным отличием от гранитоидов I группы является повышенное содержание REE в целом (129–186 г/т против 30–66 г/т в гранитоидах I группы). Это отличие хорошо видно на графиках распределения REE, нормированных к составу хондрита CI (Sun, McDonough, 1989) (рис. 3, c). Для всех рассматриваемых гранитоидов характерно обогащение LREE относительно HREE ( $La_N/Yb_N$  — 21–24 в гранитоидах I группы и 7–33 в гранитоидах II группы) и проявленный дефицит Eu ( $Eu_N/Eu_N^*$  — 0.29–0.42 и 0.24–0.44 соответственно).



**Рис. 3.** Диаграммы для гранитоидов и диоритов Ижемской зоны фундамента Печорской синеклизы: **а** — классификационная диаграмма  $(Na_2O + K_2O) - SiO_2$  (Петрография..., 2001), **б** — спайдер-диаграмма распределения элементов-примесей, нормированных на модельный состав гранита срединно-океанических хребтов (Pearce et al., 1984), **с** — спектры РЗЭ, нормированных к составу хондрита CI (Sun, McDonough, 1989). Скважины: 1 — 1-Нижняя Омра, 2 — 1-Прилуцкая, 3 — 11-Малая Пера, 4 — 1-Южный Джер, 5 — 21-Палью. Поля на диаграмме (**а**): 1 — габбронориты, габбро, габбродиориты; 2 — монцогаббро; 3 — диориты, 4 — монцодиориты; 5 — монзониты; 6 — кварцевые диориты; 7 — кварцевые монцодиориты; 8 — сиениты; 9 — щелочные сиениты; 10 — тоналиты; 11 — гранодиориты; 12 — кварцевые сиениты; 13 — щелочные кварцевые сиениты; 14 — граносиениты; 15 — щелочные граносиениты; 16 — трондjemиты; 17 — адамеллиты; 18 — субщелочные граниты; 19 — плагиограниты; 20 — граниты; 21 — щелочные граниты; 22 — плагиоклазовые лейкограниты; 23 — лейкограниты; 24 — аляскиты; 25 — щелочные аляскиты

**Fig. 3.** Diagrams for granitoids and diorites of the Izhma zone of the basement of Pechora basin. **a** — classification diagram  $(Na_2O + K_2O) - SiO_2$  (Petrography..., 2001), **b** — spider-diagram for trace elements normalized to model composition of ocean ridge granites (Pearce et al., 1984), **c** — chondrite-normalized (Sun, McDonough, 1989) REE chart. Numbers refer to boreholes: 1 — 1-Nizhnyaya Omra, 2 — 1-Prilukskaya, 3 — 11-Malaya Pera, 4 — 1-South Djer, 5 — 21-Palyu. Numbers refer to fields on (a): 1 — gabbronorite, gabbro, gabbro diorite; 2 — monzogabbro; 3 — diorite; 4 — monzodiorite; 5 — monzonite; 6 — quartz diorite; 7 — quartz monzodiorite; 8 — syenite; 9 — alkaline syenite; 10 — tonalite; 11 — granodiorite; 12 — quartz syenite; 13 — alkaline quartz syenite; 14 — granosyenite; 15 — alkaline granosyenite; 16 — trondhjemitite; 17 — adamellite; 18 — subalkaline granite; 19 — plagiogranite; 20 — granite; 21 — alkaline granite; 22 — plagioclase leucogranite; 23 — leucogranite; 24 — alaskite; 25 — alkaline alaskite

Диориты и кварцевые диориты скв. 21-Палью по содержанию элементов-примесей похожи на гранитоиды II группы, по сравнению с которыми они содержат лишь несколько больше Nb (24.8 г/т) и REE (325 г/т).

### Результаты и их обсуждение

**Скв. 1-Нижняя Омра** вскрыла граниты в интервале 1946.0—1970.1 м под нижнеордовикскими песчаниками седьмьёльской свиты — основания осадочного чехла. Цирконы, выделенные из обр. 125 (1960 м), представлены субидiomорфными длиннопризматическими кристаллами светло-розового цвета, прозрачными и мутными. Длина кристаллов составляет 106—231 мкм, коэффициент удлинения ( $K_{удл}$ ) 1.5—3.2. На катодолуминесцентных изображениях (рис. 4) видно, что для зерен в основном характерно яркое свечение (в некоторых зернах — только в центральных частях, а краевые практически черные). В большей части зерен наблюдается тонкая осцилляционная зональность, в зерне 7 зональность более грубая. В некоторых зернах (3, 7, 9—11) можно предположить наличие унаследованных (детритовых?) ядер. В зернах 2, 6, 8, 10 и ядерной части зерна 3 содержатся вытянутые, изогнутые и амёбовидные темные включения размером до 50 мкм.

Проанализировано 11 зерен (табл. 3). Все значения аналитических данных конкордантны, дискордантность варьирует от +6 до -3 %, но полученные результаты неоднозначны. Изотопные данные по аналитическим кратерам семи зерен, в которых анализировались средние и периферические части зерен (зоны

роста), образуют компактный кластер, отвечающий возрасту  $602 \pm 2$  млн лет (рис. 5). Содержания урана в этих кратерах составляет 232—940 мкг/г, тория — 171—360 мкг/г,  $Th/U = 0.23—0.86$ . В краевой части зерна 4 ( $U = 4185$  мкг/г,  $Th = 205$  мкг/г,  $Th/U = 0.05$ ) получен возраст  $559 \pm 2.4$  млн лет. В трех зернах (3, 7 и 9) анализировались ядра ( $U = 122—230$  мкг/г,  $Th = 63—129$  мкг/г,  $Th/U = 0.42—0.58$ ). По зернам 7 и 9 получен конкордантный возраст  $1333 \pm 11$  млн лет, по зерну 3 —  $1662 \pm 18$  млн лет.

**Скв. 1-Прилуцкая** вскрыла граниты в интервале 3014—3122 м под кварцевыми песчаниками нижнеордовикской седьмьёльской свиты. Анализировались зерна циркона из обр. 33 (3101.2—3109.2 м). Это светло-желтовато-розовые, светло-розовые вытянутые субидiomорфные кристаллы бипирамидально-призматического габитуса, длиной 60—500 мкм при  $K_{удл}$  3.5—7, с гладкими гранями, прозрачные и полупрозрачные. На катодолуминесцентных изображениях (рис. 4) видно, что в зернах 1 и 8 присутствуют более светлые цирконовые ядра, окруженные более темным незональным цирконом. Для зерен 3 и 6 характерна лоскутная зональность, а для зерен 2, 4, 5 и 10 — осцилляционная зональность. Внутренняя часть некоторых зерен незональная (зерна 9, 11) или имеет лоскутную зональность (зерно 7), а на периферии этих кристаллов проявлена тонкая осцилляционная зональность.

Проанализировано 11 зерен (табл. 3). Дискордантность аналитических данных превышает 5 % и лишь по четырем зернам (7, 9, 10 и 11), проанализированным в зонах роста с тонкой осцилляционной зональностью ( $U = 115—361$  г/т,  $Th = 79—215$  г/т,  $Th/U = 0.54—1.11$ ),

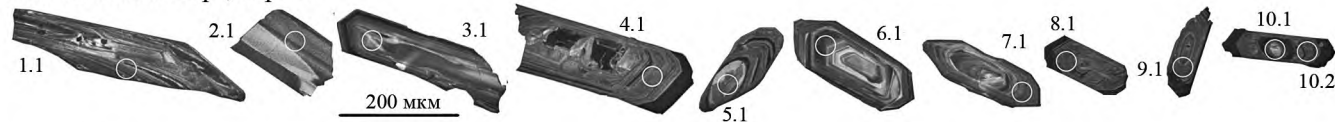
Скв. 1-Нижняя Омра, обр.125



Скв. 1-Прилуцкая, обр.33



Скв. 11-Малая Пера, обр. 22



Скв. 1-Южный Джьер, обр. 19



Скв. 21-Палью, обр.30-11



Рис. 4. Катодолуминесцентные изображения зерен циркона с номерами аналитических кратеров диаметром 25 мкм

Fig. 4. Cathodoluminescent images of zircon grains with numbers of analytical craters with a diameter of 25 microns



Таблица 2. Содержание элементов-примесей в интрузивных породах Ижемской зоны, г/т

Table 2. Trace element contents in plutonic rocks of Izhma zone, ppm

| Скважина<br>Borehole    | 1-Нижняя Омра<br>1-Nizhnyaya Omra | 1-Прилуцкая<br>1-Prilukskaya | 11-Малая Пера<br>11-Malaya Pera | 1-Южный Джьер<br>1-South Djer | 21-Палью<br>21-Palyu |
|-------------------------|-----------------------------------|------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| № образца<br>Sample No. | 125                               | 33                           | 22                              | 19                            | 30/11                |
| Li                      | 181                               | 43.7                         | 61.0                            | 41.5                          | 3.49                 |
| Be                      | 5.56                              | 4.41                         | 4.23                            | 1.45                          | 1.45                 |
| Sc                      | 1.99                              | 2.46                         | 6.42                            | 7.41                          | 19.1                 |
| Ti                      | 1011                              | 1047                         | 1551                            | 2263                          | 14069                |
| V                       | 8.70                              | 13.1                         | 25.4                            | 59.1                          | 273                  |
| Cr                      | 4.60                              | 6.92                         | 9.51                            | 16.4                          | 9.40                 |
| Mn                      | 212                               | 146                          | 251                             | 226                           | 1189                 |
| Co                      | 2.97                              | 3.64                         | 6.13                            | 7.75                          | 26.3                 |
| Ni                      | 3.74                              | 4.07                         | 5.36                            | 7.39                          | 15.2                 |
| Cu                      | 8.40                              | 23.7                         | 5.02                            | 27.5                          | 19.0                 |
| Zn                      | 40.9                              | 32.1                         | 32.4                            | 62.0                          | 121                  |
| Ga                      | 21.8                              | 21.3                         | 17.0                            | 16.7                          | 26.9                 |
| Ge                      | 1.47                              | 1.16                         | 1.51                            | 1.02                          | 9.90                 |
| Rb                      | 276                               | 157                          | 128                             | 70.5                          | 133                  |
| Sr                      | 88                                | 87.7                         | 54.8                            | 328                           | 458                  |
| Y                       | 6.10                              | 4.53                         | 7.62                            | 6.78                          | 44.2                 |
| Zr                      | 64.0                              | 71.1                         | 32.2                            | 90.8                          | 189                  |
| Nb                      | 7.89                              | 5.97                         | 11.0                            | 7.40                          | 24.8                 |
| Mo                      | 0.13                              | 1.05                         | 0.08                            | 0.30                          | 1.10                 |
| Ag                      | 0.71                              | 0.54                         | 0.75                            | 0.64                          | 0.14                 |
| Cd                      | 0.00                              | 0.004                        | 0.00                            | 0.04                          | 0.22                 |
| Sn                      | 10.8                              | 3.16                         | 7.91                            | 1.71                          | 3.83                 |
| Sb                      | 0.06                              | 0.06                         | 0.12                            | 0.08                          | 0.03                 |
| Te                      | 0.00                              | 0.07                         | 0.01                            | 0.00                          | 0.16                 |
| Cs                      | 19.4                              | 5.93                         | 11.4                            | 5.91                          | 2.50                 |
| Ba                      | 187                               | 238                          | 285                             | 449                           | 716                  |
| La                      | 14.0                              | 11.3                         | 25.6                            | 41.1                          | 64.3                 |
| Ce                      | 29.4                              | 24.0                         | 54.5                            | 84.2                          | 138                  |
| Pr                      | 3.29                              | 2.92                         | 6.42                            | 9.54                          | 16.4                 |
| Nd                      | 12.1                              | 10.8                         | 25.3                            | 35.0                          | 60.9                 |
| Sm                      | 2.36                              | 2.20                         | 5.66                            | 5.80                          | 11.7                 |
| Eu                      | 0.32                              | 0.41                         | 0.90                            | 1.17                          | 2.69                 |
| Gd                      | 1.64                              | 1.58                         | 4.53                            | 3.50                          | 11.2                 |
| Tb                      | 0.23                              | 0.22                         | 0.61                            | 0.42                          | 1.58                 |
| Dy                      | 1.22                              | 1.08                         | 3.00                            | 2.26                          | 8.46                 |
| Ho                      | 0.20                              | 0.19                         | 0.46                            | 0.38                          | 1.57                 |
| Er                      | 0.52                              | 0.44                         | 1.07                            | 1.03                          | 4.15                 |
| Tm                      | 0.07                              | 0.06                         | 0.13                            | 0.14                          | 0.58                 |
| Yb                      | 0.43                              | 0.34                         | 0.86                            | 0.89                          | 3.54                 |
| Lu                      | 0.06                              | 0.046                        | 0.11                            | 0.13                          | 0.51                 |
| Hf                      | 2.06                              | 2.26                         | 1.51                            | 3.42                          | 4.51                 |
| Ta                      | 1.44                              | 0.94                         | 1.98                            | 0.57                          | 1.08                 |
| W                       | 1.38                              | 0.67                         | 0.71                            | 0.40                          | 0.56                 |
| Tl                      | 1.34                              | 0.98                         | 0.85                            | 0.49                          | 0.63                 |
| Pb                      | 19.1                              | 31.2                         | 22.3                            | 10.9                          | 9.89                 |
| Bi                      | 0.58                              | 7.06                         | 0.80                            | 0.10                          | 0.052                |
| Th                      | 7.58                              | 6.20                         | 11.7                            | 11.4                          | 13.8                 |
| U                       | 2.84                              | 2.99                         | 4.30                            | 2.33                          | 1.77                 |

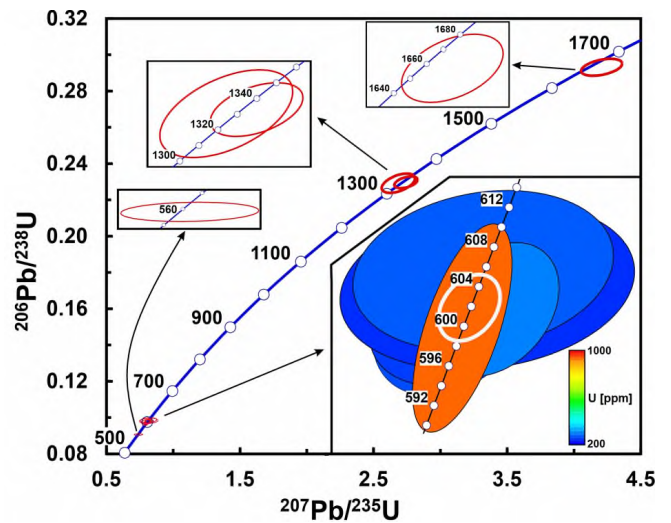
получен средневзвешенный конкордантный возраст  $593 \pm 14$  млн лет (рис. 6), сопоставимый с возрастом гранитов из скв. 1-Нижняя Омра.

**Скв. 11-Малая Пера** расположена в 100 км к северо-западу от скв. 1-Нижняя Омра. Граниты вскрыты в интервале 3311–3353 м под нижнеордовикскими аргиллитами нибельской свиты. Цирконы выделены из обр. 22 (3316–3324 м). Они представлены розовыми полупрозрачными субидiomорфными длиннопризматическими кристаллами длиной 130–440 мкм,  $K_{удл} = 2.5–4.0$ . На катодолюминесцентных изображениях (рис. 4) практически во всех зернах наблюдается тонкая осцилляционная зональность или ее следы. В центральной части зерна 5 содержится окатанное детритовое ядро.

Выполнено 11 анализов в 10 зернах (табл. 3). В двух кратерах (9.1 и 10.2) дискордантность возрастов составляет 20 и 160 %, поэтому эти анализы были исключены из расчета. В остальных кратерах дискордантность изменяется от +7 до –3 %. В ядре зерна 5 ( $U = 313$  г/т,  $Th = 98$  г/т,  $Th/U = 0.32$ ) зафиксирован конкордантный возраст, равный  $1464 \pm 11$  млн лет. По остальным восьми зернам ( $U = 275–1973$  г/т,  $Th = 96–414$  г/т,  $Th/U = 0.09–0.47$ ), независимо от места локализации аналитических кратеров, получен средний конкордантный возраст  $557 \pm 1$  млн лет (рис. 7). Заметим, что ранее из этого же образца по четырем зернам циркона был определен  $^{207}Pb/^{206}Pb$ -возраст методом ступенчатого испарения свинца, составивший  $551 \pm 8$  млн лет (Gee et al., 2000).

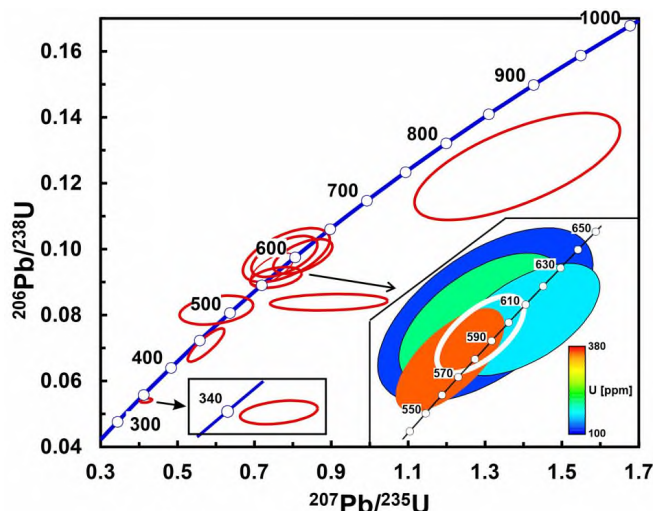
В скв. 1-Южный Джьер граниты вскрыты в интервале 2232–2305.4 м под песчаниками седьельской свиты. Цирконовые зерна отбирались из биотитового гранодиорита (обр. 19, гл. 2200 м). Преобладают бесцветные до светло-розовых удлинённые бипирамидально-призматические прозрачные, с гладкой поверхностью зерна длиной 80–250 мкм при  $K_{удл} = 5–6$ . В них на катодолюминесцентных изображениях (рис. 4) видна грубая осцилляционная зональность. В осевой части зерен 1 и 8 содержатся крупные темные включения. Центральная зона зерна 7, более светлая в катодных

лучах, окружена более темной каймой. Зерно 9 характеризуется почти изометричной формой и сглаженными очертаниями, его темная центральная часть окружена светлой каймой.



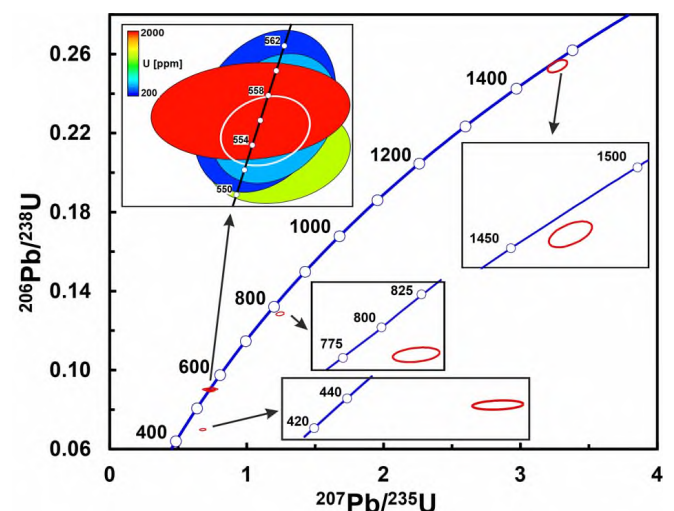
**Рис. 5.** Диаграмма с конкордией для кристаллов циркона из гранитов скв. 1-Нижняя Омра. Здесь и далее на рис. 6–9 координаты аналитических кратеров – центры эллипсов погрешностей ( $\pm 2\sigma$ ). Кроме того, на вкладках рисунков 6–9 для наглядности отображены фигуративные эллипсы в увеличенном масштабе. На вкладке, демонстрирующей цветовую градацию концентраций урана, белым контуром выделен эллипс, по которому рассчитан конкордантный возраст  $602 \pm 2$  млн лет ( $2\sigma$ ,  $n = 7$ ,  $CKBO = 0.0028$ )

**Fig. 5.** Concordia diagram for zircon crystals from granites of borehole 1-Nizhnyaya Omra. Here and below in Fig. 6–9 the coordinates of analytical craters – the centers of error ellipses ( $\pm 2\sigma$ ). In addition, for clarity, the inserts all pictures 6–9 show figurative ellipses on an enlarged scale. On the inserts demonstrating the color gradation of uranium concentrations, the ellipse used to calculate the concordant age of  $602 \pm 2$  Ma ( $2\sigma$ ,  $n = 7$ ,  $MSWD = 0.0028$ ) is outlined in white



**Рис. 6.** Диаграмма с конкордией для кристаллов циркона из гранитов скв. 1-Прилуksкая. Конкордантный возраст  $593 \pm 14$  млн лет ( $2\sigma$ ,  $n = 4$ ,  $CKBO = 0.79$ )

**Fig. 6.** Concordia diagram for zircon grains from granites of the 1-Prilukskaya borehole. Concordant age –  $593 \pm 14$  Ma ( $2\sigma$ ,  $n = 4$ ,  $MSWD = 0.79$ )



**Рис. 7.** Диаграмма с конкордией для кристаллов циркона из гранитов скв. 11-Малая Пера. Конкордантный возраст  $557 \pm 1$  млн лет ( $2\sigma$ ,  $n = 8$ ,  $CKBO = 1.5$ )

**Fig. 7.** Concordia diagram for zircon grains from granites of the 11-Malaya Pera borehole. Concordant age –  $557 \pm 1$  Ma ( $2\sigma$ ,  $n = 8$ ,  $MSWD = 1.5$ )

**Таблица 3.** Результаты U-Pb-изотопных исследований цирконовых зерен из интрузивных пород Ижемской зоны  
**Table 3.** Results of U-Pb dating of zircon grains from plutonic rocks of Izhma zone

| Зерно, кратер<br>Grain, spot                                                                    | 206Pb <sub>c</sub> , % | Содержания, мкг/г<br>Content, ppm |      | $\frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}}$ | Изотопные отношения ± % (1σ)<br>Isotope ratios ± % (1σ) |                |             | Rho          | Возраст ± 1σ, млн лет<br>Age ± 1σ, Ma |            | D, %       |             |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------|------|------------------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------|-------------|--------------|---------------------------------------|------------|------------|-------------|
|                                                                                                 |                        | 206Pb*                            | U    |                                          | Th                                                      | 206Pb/238U     | 207Pb/235U  |              | 207Pb/206Pb                           | 206Pb/238U |            | 207Pb/206Pb |
| Скв. 1–Нижняя Омра (обр. 125, гл. 1960—1970.1 м) / 1-Nizhnyaya Omra (sample 125, 1960—1970.1 m) |                        |                                   |      |                                          |                                                         |                |             |              |                                       |            |            |             |
| 4.1                                                                                             | 1.85                   | 332                               | 4185 | 205                                      | 0.05                                                    | 0.09060 ± 0.23 | 0.739 ± 1.7 | 0.0592 ± 1.6 | 0.14                                  | 559 ± 1.2  | 574 ± 36   | 3           |
| 1.1                                                                                             | н.п.о.                 | 78.7                              | 940  | 207                                      | 0.23                                                    | 0.09751 ± 0.75 | 0.805 ± 1.2 | 0.0599 ± 0.9 | 0.63                                  | 600 ± 4.3  | 599 ± 20   | 0           |
| 8.1                                                                                             | 0.10                   | 21.4                              | 254  | 177                                      | 0.72                                                    | 0.09764 ± 0.54 | 0.800 ± 1.9 | 0.0594 ± 1.9 | 0.28                                  | 601 ± 3.1  | 583 ± 40   | −3          |
| 11.1                                                                                            | 0.09                   | 20.4                              | 243  | 203                                      | 0.86                                                    | 0.09770 ± 0.49 | 0.800 ± 2.0 | 0.0594 ± 2.0 | 0.24                                  | 601 ± 2.8  | 581 ± 43   | −3          |
| 5.1                                                                                             | н.п.о.                 | 71.6                              | 853  | 360                                      | 0.44                                                    | 0.09774 ± 0.37 | 0.808 ± 1.2 | 0.0600 ± 1.1 | 0.30                                  | 601 ± 2.1  | 602 ± 25   | 0           |
| 6.1                                                                                             | н.п.о                  | 24.4                              | 291  | 215                                      | 0.77                                                    | 0.09783 ± 0.48 | 0.821 ± 1.5 | 0.0609 ± 1.5 | 0.31                                  | 602 ± 2.8  | 635 ± 31   | 6           |
| 2.1                                                                                             | 0.42                   | 19.7                              | 232  | 171                                      | 0.76                                                    | 0.09823 ± 0.60 | 0.817 ± 3.5 | 0.0603 ± 3.4 | 0.17                                  | 604 ± 3.4  | 614 ± 74   | 2           |
| 10.1                                                                                            | 0.37                   | 22.4                              | 264  | 197                                      | 0.77                                                    | 0.09850 ± 0.57 | 0.815 ± 3.1 | 0.0600 ± 3.0 | 0.19                                  | 606 ± 3.3  | 604 ± 65   | 0           |
| 9.1                                                                                             | 0.44                   | 45.4                              | 230  | 129                                      | 0.58                                                    | 0.22920 ± 0.95 | 2.685 ± 1.9 | 0.0850 ± 1.7 | 0.50                                  | 1330 ± 11  | 1315 ± 32  | −1          |
| 7.1                                                                                             | н.п.о                  | 30.5                              | 155  | 63                                       | 0.42                                                    | 0.22970 ± 0.58 | 2.742 ± 1.3 | 0.0866 ± 1.1 | 0.46                                  | 1333 ± 7   | 1351 ± 22  | 1           |
| 3.1                                                                                             | 0.20                   | 30.9                              | 122  | 64                                       | 0.54                                                    | 0.29310 ± 0.65 | 4.207 ± 1.5 | 0.1041 ± 1.4 | 0.43                                  | 1657 ± 9   | 1698 ± 25  | 3           |
| Скв. 1-Прилуцкая (обр. 33, гл. 3101.2—3109.2 м) / 1-Prilukskaya (sample 33, 3101.2—3109.2 m)    |                        |                                   |      |                                          |                                                         |                |             |              |                                       |            |            |             |
| 2.1                                                                                             | 0.60                   | 247.4                             | 5325 | 1099                                     | 0.21                                                    | 0.0541 ± 0.5   | 0.417 ± 1.5 | 0.0559 ± 1.4 | 0.3                                   | 339 ± 2    | 447 ± 31   | 32          |
| 5.1                                                                                             | 0.44                   | 38.8                              | 638  | 53                                       | 0.09                                                    | 0.0709 ± 2.9   | 0.577 ± 3.5 | 0.0590 ± 2.1 | 0.8                                   | 442 ± 12   | 568 ± 45   | 28          |
| 3.1                                                                                             | 1.72                   | 14.0                              | 200  | 298                                      | 1.54                                                    | 0.0816 ± 2.2   | 0.611 ± 6.9 | 0.0543 ± 6.5 | 0.3                                   | 506 ± 11   | 383 ± 146  | −24         |
| 6.1                                                                                             | 3.68                   | 7.9                               | 110  | 52                                       | 0.49                                                    | 0.0840 ± 1.1   | 0.905 ± 6.7 | 0.0781 ± 6.6 | 0.2                                   | 520 ± 6    | 1149 ± 132 | 121         |
| 4.1                                                                                             | 0.41                   | 54.4                              | 693  | 1156                                     | 1.72                                                    | 0.0912 ± 1.4   | 0.732 ± 3.8 | 0.0582 ± 3.5 | 0.4                                   | 563 ± 8    | 535 ± 77   | −5          |
| 10.1                                                                                            | 0.36                   | 29.2                              | 361  | 189                                      | 0.54                                                    | 0.0941 ± 2.1   | 0.752 ± 3.2 | 0.0580 ± 2.5 | 0.7                                   | 580 ± 12   | 528 ± 54   | −9          |
| 11.1                                                                                            | 0.27                   | 16.9                              | 201  | 215                                      | 1.11                                                    | 0.0978 ± 2.6   | 0.788 ± 4.5 | 0.0584 ± 3.7 | 0.6                                   | 602 ± 15   | 543 ± 82   | −10         |
| 9.1                                                                                             | 0.48                   | 13.5                              | 160  | 75                                       | 0.48                                                    | 0.0980 ± 2.2   | 0.838 ± 4.5 | 0.0620 ± 4.0 | 0.5                                   | 602 ± 12   | 675 ± 85   | 12          |
| 7.1                                                                                             | 0.91                   | 9.7                               | 115  | 79                                       | 0.71                                                    | 0.0983 ± 3.4   | 0.799 ± 6.8 | 0.0589 ± 5.9 | 0.5                                   | 605 ± 20   | 563 ± 128  | −7          |
| 1.1                                                                                             | 2.44                   | 9.3                               | 86   | 33                                       | 0.39                                                    | 0.1253 ± 5.3   | 1.408 ± 8.1 | 0.0815 ± 6.1 | 0.7                                   | 761 ± 38   | 1232 ± 119 | 62          |
| 8.1                                                                                             | 0.19                   | 19.6                              | 137  | 70                                       | 0.53                                                    | 0.1675 ± 2.6   | 2.289 ± 3.0 | 0.0991 ± 1.5 | 0.9                                   | 998 ± 24   | 1607 ± 29  | 61          |
| Скв. 11-Малая Пера (обр 22, гл. 3316—3324 м) / 11-Malaya Pera (sample 22, 3316—3324 m)          |                        |                                   |      |                                          |                                                         |                |             |              |                                       |            |            |             |
| 10.2                                                                                            | 0.67                   | 116                               | 1914 | 284                                      | 0.15                                                    | 0.0699 ± 0.3   | 0.680 ± 1.4 | 0.0705 ± 1.4 | 0.2                                   | 436 ± 1.1  | 943 ± 28   | 116         |
| 1.1                                                                                             | 0.40                   | 102                               | 1321 | 277                                      | 0.22                                                    | 0.0896 ± 0.3   | 0.737 ± 1.7 | 0.0596 ± 1.7 | 0.2                                   | 553 ± 1.5  | 589 ± 37   | 7           |
| 2.1                                                                                             | 0.11                   | 38                                | 487  | 222                                      | 0.47                                                    | 0.0901 ± 0.4   | 0.735 ± 1.5 | 0.0592 ± 1.5 | 0.3                                   | 556 ± 2.1  | 574 ± 32   | 3           |
| 7.1                                                                                             | н.п.о.                 | 21                                | 275  | 96                                       | 0.36                                                    | 0.0902 ± 0.5   | 0.731 ± 1.7 | 0.0588 ± 1.6 | 0.3                                   | 556 ± 2.7  | 560 ± 35   | 1           |
| 4.1                                                                                             | 1.77                   | 156                               | 1973 | 221                                      | 0.12                                                    | 0.0902 ± 0.3   | 0.725 ± 2.4 | 0.0583 ± 2.4 | 0.1                                   | 557 ± 1.4  | 540 ± 52   | −3          |
| 3.1                                                                                             | 0.68                   | 65                                | 827  | 113                                      | 0.14                                                    | 0.0904 ± 0.3   | 0.734 ± 2.3 | 0.0589 ± 2.3 | 0.1                                   | 558 ± 1.8  | 563 ± 50   | 1           |
| 10.1                                                                                            | 0.52                   | 114                               | 1464 | 414                                      | 0.29                                                    | 0.0904 ± 0.3   | 0.736 ± 1.5 | 0.0591 ± 1.5 | 0.2                                   | 558 ± 1.6  | 570 ± 33   | 2           |

| Зерно,<br>кратер<br>Grain, spot | $^{206}\text{Pb}_c$<br>% | Содержания, мкг/г<br>Content, ppm |      | $\frac{^{232}\text{Th}}{^{238}\text{U}}$ | Изотопные отношения $\pm\%$ ( $1\sigma$ )<br>Isotope ratios $\pm\%$ ( $1\sigma$ ) |                                  |                                   | Rho | Возраст $\pm 1\sigma$ , млн лет<br>Age $\pm 1\sigma$ , Ma |                                   | D, % |
|---------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------|------|
|                                 |                          | $^{206}\text{Pb}^*$               | U    | Th                                       | $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$                                                  | $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |     | $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$                          | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |      |
| 8.1                             | 0.45                     | 103                               | 1319 | 204                                      | 0.16                                                                              | 0.746 $\pm$ 0.3                  | 0.0598 $\pm$ 1.5                  | 0.2 | 558 $\pm$ 1.7                                             | 596 $\pm$ 32                      | 7    |
| 9.1                             | 0.21                     | 114                               | 1030 | 197                                      | 0.20                                                                              | 0.1285 $\pm$ 0.3                 | 1.244 $\pm$ 1.0                   | 0.3 | 779 $\pm$ 2.0                                             | 935 $\pm$ 19                      | 20   |
| 5.1                             | н.п.о.                   | 68                                | 313  | 98                                       | 0.32                                                                              | 0.2539 $\pm$ 0.5                 | 3.270 $\pm$ 0.9                   | 0.5 | 1459 $\pm$ 6.0                                            | 1496 $\pm$ 14                     | 3    |

Скв. 1-Южный Джер (обр. 19, гл. 2200 м) / 1-South Djer (sample 19, 2200 m)

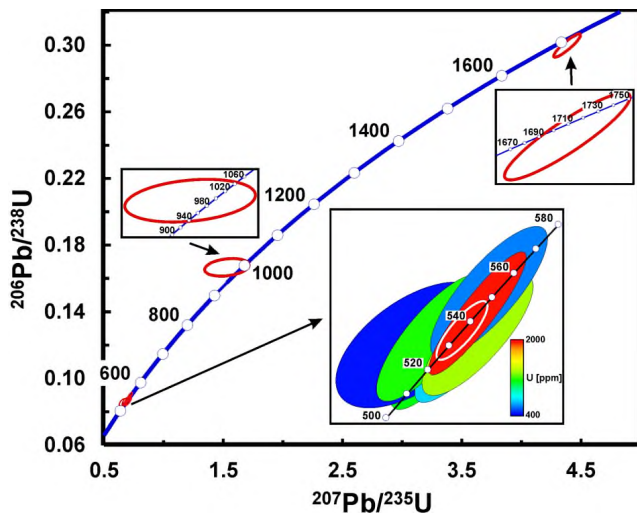
|      |        |       |      |      |      |                  |                 |                   |               |               |     |
|------|--------|-------|------|------|------|------------------|-----------------|-------------------|---------------|---------------|-----|
| 10.1 | 0.15   | 82.2  | 1115 | 2364 | 2.19 | 0.0856 $\pm$ 2.1 | 0.682 $\pm$ 2.5 | 0.05776 $\pm$ 1.5 | 530 $\pm$ 11  | 521 $\pm$ 32  | -2  |
| 5.1  | 0.23   | 31.4  | 426  | 632  | 1.53 | 0.0857 $\pm$ 2.1 | 0.657 $\pm$ 3.7 | 0.0557 $\pm$ 3.0  | 530 $\pm$ 11  | 439 $\pm$ 68  | -17 |
| 4.1  | н.п.о. | 52.3  | 707  | 1134 | 1.66 | 0.0861 $\pm$ 2.1 | 0.702 $\pm$ 2.5 | 0.05916 $\pm$ 1.5 | 532 $\pm$ 11  | 573 $\pm$ 32  | 8   |
| 3.1  | 0.10   | 86.3  | 1164 | 2174 | 1.93 | 0.0862 $\pm$ 2.1 | 0.672 $\pm$ 2.6 | 0.05656 $\pm$ 1.5 | 533 $\pm$ 11  | 475 $\pm$ 34  | -11 |
| 2.1  | н.п.о. | 98.9  | 1335 | 3096 | 2.40 | 0.0864 $\pm$ 2.0 | 0.708 $\pm$ 2.5 | 0.05941 $\pm$ 1.4 | 534 $\pm$ 11  | 582 $\pm$ 31  | 9   |
| 6.1  | н.п.о. | 149.0 | 1977 | 229  | 0.12 | 0.0879 $\pm$ 2.0 | 0.708 $\pm$ 2.2 | 0.05836 $\pm$ 0.8 | 543 $\pm$ 11  | 543 $\pm$ 17  | 0   |
| 1.1  | 0.03   | 44.6  | 580  | 994  | 1.77 | 0.0894 $\pm$ 2.1 | 0.717 $\pm$ 2.6 | 0.05816 $\pm$ 1.5 | 552 $\pm$ 11  | 536 $\pm$ 33  | -3  |
| 8.1  | 0.01   | 102.0 | 2280 | 4667 | 2.12 | 0.0982 $\pm$ 2.1 | 0.805 $\pm$ 2.2 | 0.0594 $\pm$ 0.68 | 604 $\pm$ 12  | 582 $\pm$ 15  | -4  |
| 7.1  | 0.81   | 7.6   | 53   | 13   | 0.26 | 0.1667 $\pm$ 2.6 | 1.53 $\pm$ 10   | 0.0667 $\pm$ 9.9  | 994 $\pm$ 24  | 828 $\pm$ 210 | -17 |
| 9.1  | 0.03   | 202.0 | 785  | 444  | 0.58 | 0.2998 $\pm$ 1.9 | 4.384 $\pm$ 2.1 | 0.10605 $\pm$ 0.6 | 1691 $\pm$ 31 | 1733 $\pm$ 10 | 2   |

Скв. 21-Палью, (обр. 30/11, гл. 3391.9–3395.9 м) / 21-Palyu (sample 30/11, 3391.9–3395.9 m)

|      |      |     |      |      |      |                  |                 |                  |             |              |    |
|------|------|-----|------|------|------|------------------|-----------------|------------------|-------------|--------------|----|
| 3.1  | 0.22 | 120 | 1603 | 2468 | 1.59 | 0.0873 $\pm$ 0.8 | 0.704 $\pm$ 2.9 | 0.0585 $\pm$ 2.8 | 540 $\pm$ 4 | 549 $\pm$ 60 | 2  |
| 7.1  | 0.26 | 63  | 838  | 1424 | 1.76 | 0.0875 $\pm$ 0.8 | 0.696 $\pm$ 2.8 | 0.0577 $\pm$ 2.7 | 541 $\pm$ 4 | 518 $\pm$ 59 | -4 |
| 1.1  | 0.19 | 34  | 457  | 476  | 1.08 | 0.0876 $\pm$ 0.8 | 0.715 $\pm$ 2.3 | 0.0592 $\pm$ 2.1 | 541 $\pm$ 5 | 574 $\pm$ 45 | 6  |
| 10.1 | 0.33 | 69  | 911  | 1454 | 1.65 | 0.0876 $\pm$ 0.8 | 0.696 $\pm$ 2.4 | 0.0577 $\pm$ 2.3 | 541 $\pm$ 5 | 518 $\pm$ 50 | -4 |
| 8.1  | 0.24 | 48  | 631  | 669  | 1.10 | 0.0880 $\pm$ 0.9 | 0.704 $\pm$ 2.3 | 0.0580 $\pm$ 2.1 | 544 $\pm$ 4 | 530 $\pm$ 45 | -3 |
| 3.2  | 0.51 | 62  | 816  | 151  | 0.19 | 0.0882 $\pm$ 0.8 | 0.713 $\pm$ 3.7 | 0.0586 $\pm$ 3.6 | 545 $\pm$ 4 | 552 $\pm$ 77 | 1  |
| 5.1  | 0.93 | 24  | 314  | 244  | 0.80 | 0.0882 $\pm$ 1.1 | 0.695 $\pm$ 7.0 | 0.0571 $\pm$ 7.0 | 545 $\pm$ 6 | 495 $\pm$ 48 | -9 |
| 4.1  | 0.29 | 54  | 705  | 854  | 1.25 | 0.0885 $\pm$ 0.9 | 0.723 $\pm$ 2.8 | 0.0592 $\pm$ 2.6 | 547 $\pm$ 4 | 574 $\pm$ 56 | 5  |
| 9.1  | 0.19 | 62  | 808  | 960  | 1.23 | 0.0889 $\pm$ 0.8 | 0.705 $\pm$ 2.3 | 0.0575 $\pm$ 2.1 | 549 $\pm$ 4 | 511 $\pm$ 45 | -7 |
| 2.1  | 0.31 | 61  | 791  | 1218 | 1.59 | 0.0892 $\pm$ 0.8 | 0.723 $\pm$ 2.5 | 0.0588 $\pm$ 2.3 | 551 $\pm$ 4 | 560 $\pm$ 49 | 2  |
| 6.1  | 0.45 | 38  | 493  | 405  | 0.85 | 0.0900 $\pm$ 0.9 | 0.735 $\pm$ 3.7 | 0.0592 $\pm$ 3.6 | 556 $\pm$ 4 | 574 $\pm$ 77 | 3  |

Примечание. Ошибка в калибровке стандарта составляет (%): 0.77 (обр. 125), 0.39 (обр. 33), 0.22 (обр. 22), 0.66 (обр. 19), 0.59 (обр. 30–11).  $^{206}\text{Pb}_c$  и  $^{206}\text{Pb}^*$  — обыв-  
новенный и радиогенный свинец, н.п.о. — ниже предела определения (<0.01 %). Изотопные отношения и содержания  $^{206}\text{Pb}$  скорректированы по измеренному  $^{204}\text{Pb}$ .  
D — дискордантность:  $D = 100 \times [\text{возраст } (^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}) / \text{возраст } (^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}) - 1]$ . Rho — коэффициент корреляции между ошибками определения изотопных отношений  
 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  и  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ .

Note. Error in the calibration standard (%): 0.77 (Sample 125), 0.39 (Sample 33), 0.22 (Sample 22), 0.66 (Sample 19), 0.59 (Sample 30–11).  $^{206}\text{Pb}_c$  and  $^{206}\text{Pb}^*$  — com-  
mon and radiogenic lead; н.п.о. — below the limit of determination (<0.01). Isotope ratios and  $^{206}\text{Pb}^*$  content are corrected using measured  $^{204}\text{Pb}$ . D is discordance:  $D = 100 \times$   
 $\times [\text{age } (^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})/\text{age } (^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}) - 1]$ . Rho is the error correlation coefficient of  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  versus  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ .



**Рис. 8.** Диаграмма с конкордией для кристаллов циркона из гранодиоритов скв. 1-Южный Джьер. Конкордантный возраст  $536 \pm 8$  млн лет ( $2\sigma$ ,  $n = 7$ ,  $CKBO = 0.014$ )

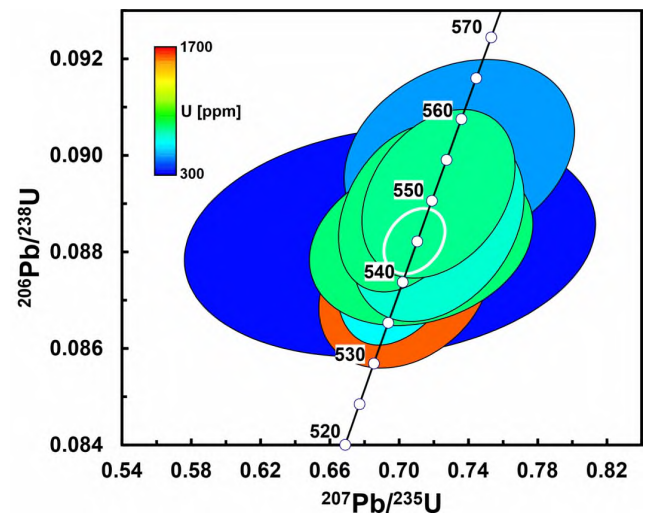
**Fig. 8.** Concordia diagram for zircon grains from granites of the 1-South Djer borehole. Concordant age —  $536 \pm 8$  Ma ( $2\sigma$ ,  $n = 7$ ,  $MSWD = 0.014$ )

Результаты аналитических измерений в 10 зернах приведены в табл. 3. Семь фигуративных точек ( $U = 426\text{—}1977$  г/т,  $Th = 229\text{—}3096$  г/т,  $Th/U = 0.12\text{—}2.40$ ) с  $^{206}Pb/^{238}U$ -возрастами 530—552 млн лет на графике (рис. 8) составляют кластер, соответствующий конкордантному возрасту  $536 \pm 8$  млн лет. По остальным трем зернам (7, 8 и 9) получены более древние значения  $^{206}Pb/^{238}U$ -возраста —  $994 \pm 24$ ,  $604 \pm 12$  и  $1691 \pm 31$  млн лет соответственно.

В скв. 21-Палью под доломитами и мергелями среднеордовикской маломакарихинской свиты в интервале 3360—3524 м вскрыты диориты. Ранее из обр. 30 с глубины 3360 м по отношению радиогенных изотопов свинца  $^{207}Pb/^{206}Pb$  в четырех цирконовых зернах был получен возраст  $560 \pm 15$  млн лет (Gee et al., 2000). Исследуемые нами зерна циркона отбирались из обр. 30/11 (3391.9—3395.9 м). Они представляют собой светло-розовые прозрачные идиоморфные зерна бипирамидально-призматического облика и обломки удлиненно-призматических кристаллов. Размер зерен 200—550 мкм при  $K_{удл}$  4—5. На катодолюминесцентных изображениях в цирконах наблюдаются грубая осцилляционная зональность и слабое свечение (рис. 4). Десять зерен циркона проанализированы в 11 кратерах (табл. 3), средний конкордантный возраст составляет  $545 \pm 3$  млн лет (рис. 9).

## Закключение

Результаты локального U-Pb (SIMS)-датирования цирконов из магматических пород юго-восточной части Ижемской зоны фундамента Печорской синеклизы свидетельствуют о дискретности гранитогенеза, что ставит под сомнение отнесение пород к единому комплексу. Возможно, его следует выделять в объеме Нижнеомринского и Прилуцкого массивов, на что указывает близость цирконовых возрастов в скв. 1-Нижняя Омра ( $602 \pm 2$  млн лет) и в скв. 1-Прилуцкая ( $593 \pm 14$  млн лет). По-видимому, их можно сопоставить по возрасту с выходящими на поверхность интрузивны-



**Рис. 9.** Диаграмма с конкордией для кристаллов циркона из диоритов скв. 21-Палью. Конкордантный возраст  $545 \pm 3$  млн лет ( $2\sigma$ ,  $n = 11$ ,  $CKBO = 0.024$ )

**Fig. 9.** Concordia diagram for zircon grains from diorites of the 21-Palyu borehole. Concordant age —  $545 \pm 3$  Ma ( $2\sigma$ ,  $n = 11$ ,  $MSWD = 0.024$ )

ми породами Северного Тимана, тем более что они находятся в одном коровом мегаблоке. SIMS-датировки по цирконам из северотиманских габбродолеритов, оливин-керсутитовых габбро, сиенитов и гранитов разных массивов образуют узкий интервал — 617—598 млн лет (Larionov et al., 2004, Andreichev et al., 2020, Андреичев и др., 2021), а образование пород связывается с плюмовым магматизмом (Степаненко, 2015; Соболева и др., 2021).

Другой эпизод магматизма зафиксирован в цирконах из гранитоидов в скв. 11-Малая Пера ( $557 \pm 1$  млн лет) и в скв. 1-Южный Джьер ( $536 \pm 8$  млн лет). Близкий возраст ( $545 \pm 3$  млн лет) показали цирконы из диоритов скв. 21-Палью. Эти породы коррелируются по возрасту с поздневендскими синорогенными гранитами, вскрытыми скважинами: 54-Седуха —  $545 \pm 7$  млн лет (Андреичев и др., 2014а), 1-Чаркаю —  $544 \pm 6$  млн лет, 1-Южная Чаркаю —  $555 \pm 2$  млн лет и 1-Восточная Чаркаю —  $545 \pm 5$  млн лет (Андреичев и др., 2017а) в Припечорской зоне разломов, вдоль которой функционировала зона субдукции и связанная с ней островодужная система, занимавшая территорию Печорской зоны. Им предшествуют позднеостроводужные плагииграниты, установленные в Печорской зоне в скв. 1-Новая —  $564 \pm 5$  млн лет (Андреичев и др., 2023а).

Возраст, превышающий 0.9 млрд лет (в аналитических кратерах 3.1 ( $1657 \pm 9$  млн лет), 7.1 ( $1333 \pm 7$  млн лет), 9.1 ( $1330 \pm 11$  млн лет) цирконов из гранитов скв. 1-Нижняя Омра, кратере 8.1 ( $998 \pm 24$  млн лет) циркона из гранитов скв. 1-Прилуцкая, кратере 5.1 ( $1459 \pm 6$  млн лет) циркона из гранитов скв. 11-Малая Пера и кратеров 7.1 ( $994 \pm 24$  млн лет) и 9.1 ( $1691 \pm 31$  млн лет) зерен циркона из гранитов скв. 1-Южный Джьер) получен по преимущественно округлым ядрам циркона, которые, по всей видимости, унаследованы из гранитообразующего, вероятно, обломочного субстрата. На это указывает наличие аналогичных датировок среди возрастов детритовых цирконов из метатерригенных пород верхнедокембрийского фундамента Тиманского мегаблока Печорской плиты, выходящего на поверхность в отдель-

ных поднятиях. Это породы барминской серии Северного Тимана (Андреичев и др., 2014б; 2017б; 2018), четлаской (Удоратина и др., 2017; Брусницина и др., 2021; Brusnitsyna et al., 2022), вымской (Соболева и др., 2019) и обдырской (Соболева и др., 2024) серий Среднего Тимана, джежимской свиты Южного Тимана (Кузнецов и др., 2010; Гракова и др., 2024; Соболева и др., 2024).

*Исследование выполнено по теме «Глубинное строение, геодинамическая эволюция, взаимодействие геосфер, магматизм, метаморфизм, изотопная геохронология Тимано-Североуральского сегмента литосферы» Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ГР № 122040600012-2) с частичной поддержкой в рамках темы государственного задания ИГТ УрО РАН (ГР № 123011800013-6).*

Авторы выражают благодарность рецензентам за конструктивные замечания, способствовавшие существенному улучшению статьи.

## Литература / References

- Акимова Г. Н. Геохронология докембрия Тимана // Сов. геология. 1980. № 12. С. 71—85.  
Akimova G. N. Geochronology of the Precambrian of Timan. Sov. geology, 1980, No. 12, pp. 71—85. (in Russian)
- Андреичев В. Л. Изотопная геохронология интрузивного магматизма Северного Тимана. Екатеринбург: УрО РАН, 1998. 91 с.  
Andreichev V. L. Isotopic geochronology of intrusive magmatism of the Northern Timan. Yekaterinburg: UB RAS, 1998, 91 p. (in Russian)
- Андреичев В. Л., Ларионов А. Н.  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ -датирование единичных кристаллов циркона из магматических пород Северного Тимана // Изотопное датирование геологических процессов: новые методы и результаты: Тез. докл. I Росс. конф. по изотопной геохронологии. М.: ГЕОС, 2000. С. 26—28.  
Andreichev V. L., Larionov A. N.  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  dating of single zircon crystals from igneous rocks of the Northern Timan. Isotopic dating of geological processes: new methods and results. Proc. of the 1<sup>st</sup> Russian Conf. on Isotope Geochronology. Moscow: GEOS, 2000, pp. 26—28. (in Russian)
- Андреичев В. Л., Литвиненко А. Ф. Изотопная геохронология гранитоидного магматизма фундамента Печорской синеклизы. Сыктывкар: Геопринт, 2007. 68 с.  
Andreichev V. L., Litvinenko A. F. Isotopic geochronology of granitoid magmatism in the basement of the Pechora Basin. Syktyvkar: Geoprint, 2007, 68 p. (in Russian)
- Андреичев В. Л., Соболева А. А., Довжикова Е. Г. Первые U-Pb-данные о возрасте гранитоидного магматизма фундамента Печорской синеклизы // ДАН. 2014а. Т. 458. № 5. С. 559—566. DOI: 10.7868/S0869565214290192  
Andreichev V. L., Soboleva A. A., Dovzhikova E. G. First U-Pb data on age of granitoids in the basement of the Pechora basin. Doklady Earth Sciences, 2014a, V. 458, pp. 1207—1214. DOI: 10.1134/S1028334X14100146
- Андреичев В. Л., Соболева А. А., Герелс Дж. U-Pb-возраст и источники сноса обломочных цирконов из верхне-докембрийских отложений Северного Тимана // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2014б. Т. 22. № 2. С. 32—45. DOI: 10.7868/S0869592X14020021  
Andreichev V. L., Soboleva A. A., Gehrels G. U-Pb dating and provenance of detrital zircons from the Upper Precambrian deposits of North Timan. Stratigraphy and Geological Correlation, 2014b, V. 22, No. 2, pp. 147—159. DOI: 10.1134/S0869593814020026
- Андреичев В. Л., Соболева А. А., Довжикова Е. Г., Миллер Э. Л., Кобл М. А., Ларионов А. Н., Вакуленко О. В., Сергеев С. А. Возраст гранитоидов Припечорской разломной зоны фундамента Печорской синеклизы: первые U-Pb (SIMS)-данные // ДАН. 2017а. Т. 474. № 3. С. 321—326. DOI: 10.7868/S0869565217150129  
Andreichev V. L., Soboleva A. A., Dovzhikova E. G., Miller E. L., Coble M. A., Larionov A. N., Vakulenko O. V., Sergeev S. A. Age of granitoids in the Pripechora fault zone of the basement of Pechora Basin: First U-Pb (SIMS)-data. Doklady Earth Sciences, 2017a, V. 474, Issue 1, pp. 498—502. DOI: 10.1134/S1028334X17050191
- Андреичев 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. 2017б. Т. 92, вып. 1. С. 10—20.  
Andreichev V. L., Soboleva A. A., Hourigan J. K. U-Pb (LA-ICP-MS) dating of detrital zircons from clastic sediments of upper part of Precambrian basement of Northern Timan. Bulletin of Moscow Society of Naturalists, Geological Series, 2017b, V. 92, part 1, pp. 10—20. (in Russian)
- Андреичев 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.  
Andreichev V. L., Soboleva A. A., Khubanov V. B., Sobolev I. D. U-Pb (LA-ICP-MS) dating of detrital zircons from clastic sediments composing lowest part of Precambrian sequence of Northern Timan. Bulletin of Moscow Society of Naturalists, Geological Series, 2018, V. 93, No. 2, pp. 14—26. (in Russian)
- Андреичев В. Л., Соболева А. А., Удоратина О. В., Ронкин Ю. Л. Цирконология сиенитов Северного Тимана // Вестник геонаук. 2021. № 6 (318). С. 16—27. DOI: 10.19110/geov.2021.6.2. DOI: 10.19110/geov.2021.6.2  
Andreichev V. L., Soboleva A. A., Udoratina O. V., Ronkin Yu. L. Zirconology of syenites of the Northern Timan. Vestnik of Geosciences, 2021, No. 6 (318), pp. 16—27. (in Russian)
- Андреичев В. Л., Соболева А. А., Довжикова Е. Г., Ронкин Ю. Л. Два эпизода надсубдукционного интрузивного магматизма в пределах Печорской зоны фундамента Печорской синеклизы // Вестник геонаук. 2023а. 10 (346). С. 15—25. DOI: 10.19110/geov.2023.10.2  
Andreichev V. L., Soboleva A. A., Dovzhikova E. G., Ronkin Yu. L. Two episodes of subduction-related intrusive magmatism within the Pechora zone of the Pechora Basin basement. Vestnik of Geosciences, 2023a, No. 10 (346), pp. 15—25. (in Russian)
- Андреичев В. Л., Соболева А. А., Довжикова Е. Г., Ронкин Ю. Л., Миллер Э. Л., Кобл М. А. Гранитоиды Большеземельской зоны фундамента Печорской синеклизы: состав и U-Pb-возраст // Геология и геофизика. 2023б. Т. 64, № 2. С. 180—191. DOI: 10.15372/GiG2022125  
Andreichev V. L., Soboleva A. A., Dovzhikova E. G., Ronkin Yu. L., Miller E. L., Coble M. A. Granitoids in the Bolshezemel zone of the Pechora Basin basement: composition and U-Pb age. Russian Geology and Geophysics, 2023b, V. 64, Issue 2, pp. 148—157. DOI: 10.2113/RGG 20224436



- Белякова Л. Т. Байкальская вулканогенная моласса севера Урала и Большеземельской тундры / Сов. геология, 1982. № 10. С. 68—78.
- Belyakova L. T. Baikalian volcanogenic molasse of the Northern Urals and Bolshezemelskaya tundra. Sov. geology, 1982, No. 10, pp. 68—78. (in Russian)
- Белякова Л. Т. Строение фундамента Ижма-Печорской впадины и Большеземельского мегаблока // Верхний докембрий севера европейской части СССР. Сыктывкар, 1983. С. 72—75. Деп. в ВИНТИ. № 1155—84.
- Belyakova L. T. Structure of the basement of the Izhma-Pechora depression and the Bolshezemelsky megablock. Upper Precambrian of the North of the European part of the USSR. Syktyvkar, 1983, pp. 72—75. Dep. at VINITI. No. 1155—84. (in Russian)
- Белякова Л. Т. Строение фундамента Тимано-Печорской провинции и его отражение в палеоструктурах осадочного чехла // Геотектоника Европейского Северо-Востока СССР. Сыктывкар: Коми научный центр УрО АН СССР, 1988. С. 22—25.
- Belyakova L. T. Structure of the Basement of Timan-Pechora province and its reflection in the sedimentary cover palaeostructures. Geotectonics of the European North-East of the USSR. Syktyvkar: Komi SC UB USSR AS, 1988, pp. 22—25. (in Russian)
- Белякова Л. Т., Богацкий В. И., Богданов Б. П., Довжикова Е. Г., Ласкин В. М. Фундамент Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна. Ухта: ТП НИЦ, 2008. 288 с.
- Belyakova L. T., Bogatskiy V. I., Bogdanov B. P., Dovzhikova E. G., Laskin V. M. The basement of the Timan-Pechora oil and gas basin. Uhta: TP SRC, 2008, 288 p. (in Russian)
- Белякова Л. Т., Степаненко В. И. Гранитоиды фундамента Печорской синеклизы как индикаторы тектоно-магматической зональности // ДАН СССР. 1990. Т. 313. № 3. С. 677—681.
- Belyakova L. T., Stepanenko V. I. Granitoids of the basement of the Pechora Basin as indicators of tectonic-magmatic zoning. Doklady Earth Sciences, 1990, V. 313, No. 3, pp. 677—681. (in Russian)
- Белякова Л. Т., Степаненко В. И. Магматизм и геодинамика байкалид фундамента Печорской синеклизы // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1991. № 12. С. 106—117.
- Belyakova L. T., Stepanenko V. I. Magmatism and geodynamics of the Baikallide basement of the Pechora Basin. Proceedings USSR AS. Geological series, 1991, No. 12, pp. 106—117. (in Russian)
- Брусницына Е. А., Ершова В. Б., Худoley А. К., Андерсон Т., Маслов А. В. Возраст и источники сноса пород четласской серии (рифей) Среднего Тимана по результатам U-Th-Pb (LA-ICP-MS)-датирования обломочных цирконов. Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2021. Т. 29. № 6. С. 1—23. DOI: 10.31857/S0869592X21060028
- Brusnitsyna E., Ershova V., Khudoley A., Andersen T., Maslov A. Age and provenance of the Riphean rocks of the Chetlas Group of the Middle Timan: U-Th-Pb (LA-ICP-MS) dating of detrital zircons. Stratigraphy and Geological Correlation, 2021, V. 29, No. 6, pp. 607—626. DOI: 10.1134/S0869593821060022
- Гафаров Р. А. О глубинном строении фундамента в зоне сочленения Восточно-Европейской платформы и Урала // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1970. № 8. С. 3—14.
- Gafarov R. A. On the deep structure of the basement in the junction zone of the East European Platform and the Urals. Proceedings of USSR AS. Geological series, 1970, No. 8, pp. 3—14. (in Russian)
- Гецен В. Г. Геодинамическая реконструкция развития северо-востока европейской части СССР для позднпротерозойского этапа // Геотектоника. 1991. № 5. С. 26—37.
- Getsen V. G. Geodynamic reconstruction of the development of the Northeast of the European part of the USSR for the Late Proterozoic stage. Geotectonics, 1991, No. 5, pp. 26—37. (in Russian)
- Гракова О. В., Никулова Н. Ю., Хубанов В. Б. U/Pb-возраст и источники сноса обломочного циркона из верхнерифейских песчаников Немской возвышенности (Южный Тиман) // Известия Коми НЦ УрО РАН. 2024. № 3 (69). С. 76—86. (Науки о Земле). DOI 10.19110/1994-5655-2024-3-76—86
- Grakova O. V., Nikulova N. Yu., Khubanov V. B. U/Pb age and sources of detrital zircon from Upper Rhiphaean sandstones of the Nemskaya Upland (South Timan). Proc. Komi SC UB RAS, 2024, No. 3 (69), pp. 76—86, (Earth Sciences). (in Russian)
- Дедеев В. А., Журавлев В. С., Запольнов А. К. Тиманская и Печорская складчатые системы // Структура фундамента платформенных областей СССР. Л.: Наука, 1974. С. 82—90.
- Dedeev V. A., Zhuravlev V. S., Zapol'nov A. K. Timan and Pechora fold systems. Structure of the basement of the platform regions of the USSR. Leningrad: Nauka, 1974, pp. 82—90. (in Russian)
- Дедеев В. А., Запорожцева И. В. Земная кора Европейского Северо-Востока СССР. Л.: Наука, 1985, 98 с.
- Dedeev V. A., Zaporozhtseva I. V. The Earth's crust of the European North-East of the USSR. Leningrad: Nauka, 1985, 98 p. (in Russian)
- Довжикова Е. Г., Ремизов Д. Н., Пиус В. Л. Геодинамическая позиция магматических пород фундамента Тимано-Печорской плиты в свете новых данных // Петрография на рубеже XXI века: итоги и перспективы: Материалы Всеросс. петрограф. совещ. Сыктывкар, 2000. Т. IV. С. 49—52.
- Dovzhikova E. G., Remizov D. N., Pease V. L. Geodynamic position of igneous rocks in the basement of the Timan-Pechora plate in the light of new data. Petrography at the turn of the 21st century: results and prospects. Proceedings of the All-Russian Petrographic Conference, V. 4, Syktyvkar, 2000, pp. 49—52. (in Russian)
- Иванов С. Н., Пучков В. Н., Иванов К. С., Самаркин Г. И., Семенов И. В., Пумпянский А. И., Дымкин А. М., Полтавец Ю. А., Русин А. И., Краснобаев А. А. Формирование земной коры Урала. М.: Наука, 1986. 248 с.
- Ivanov S. N., Puchkov V. N., Ivanov K. S., Samarkin G. I., Semenov I. V., Pumpyanskiy A. I., Dymkin A. M., Poltavets Yu. A., Rusin A. I., Krasnobaev A. A. Formation of the Earth's crust of the Urals. Moscow: Nauka, 1986, 248 pp. (in Russian)
- Костюченко С. Л. Структура и тектоническая модель земной коры Тимано-Печорского бассейна по результатам комплексного геолого-геофизического изучения // Тектоника и магматизм Восточно-Европейской платформы. М.: КМК, 1994. С. 121—133.
- Kostyuchenko S. L. Structure and tectonic model of the Earth's crust of the Timan-Pechora Basin based on the results of a comprehensive geological and geophysical study. Tectonics and magmatism of the East European platform. Moscow: KMK, 1994, pp. 121—133. (in Russian)

- Кузнецов Н. Б., Соболева А. А., Удоратина О. В., Герцева М. В., Андреичев В. Л., Дорохов Н. С. Доуральская тектоническая эволюция северо-восточного и восточного обрамления Восточно-Европейской платформы. Ст. 1. Протоуралиты, Тиманиды и доордовикские гранитоидные вулканоплутонические ассоциации севера Урала и Тимано-Печорского региона // Литосфера. 2006. № 4. С. 3—22.
- Kuznetsov N. B., Soboleva A. A., Udoratina O. V., Gertseva M. V., Andreichev V. L., Dorokhov N. S. Pre-Uralian tectonic evolution of the North-East and East frame of the East European Craton. Part 1. Pre-Uralian tectonic evolution of the North-East and East frame of the East European Craton. *Lithosphere*, 2006, No. 4, pp. 3—22. (in Russian)
- Кузнецов Н. Б., Соболева А. А., Удоратина О. В., Герцева М. В., Андреичев 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.
- Kuznetsov N. B., Soboleva A. A., Udoratina O. V., Gertseva M. V., Andreichev V. L., Dorokhov N. S. Pre-Uralian tectonic evolution of the North-East and East frame of the East European Craton. Part 2. Late Precambrian-Cambrian collision of Baltica and Arctica. *Lithosphere*, 2007, No. 1, pp. 32—45. (in Russian)
- Кузнецов Н. Б., Натанов Л. М., Белоусова Е. А., Гриффин У. Л., О'Рейли С., Куликова К. В., Соболева А. А., Удоратина О. В. Первые результаты U/Pb-датирования и изотопно-геохимического изучения детритных цирконов из позднедокембрийских песчаников Южного Тимана (увал Джежим-Парма) // Докл. АН. 2010. Т. 435, № 6. С. 798—805.
- Kuznetsov N. B., Natapov L. M., Belousova E. A., Griffin U. L., O'Reilly S., Kulikova K. V., Soboleva A. A., Udoratina O. V. The first results of U/Pb dating and isotope geochemical studies of detrital zircons from the Neoproterozoic sandstones of the Southern Timan (Djejim-Parma Hill). *Doklady Earth Sciences*, 2010, V. 435, No. 2, pp. 1676—1683. DOI: 10.1134/S1028334X10102063
- Оловянишников В. Г., Бушуев А. С., Дохсаньянц Э. П. Строение зоны сочленения Русской и Печорской плит по геолого-геофизическим данным // Докл. РАН. 1996. Т. 351. № 4. С. 209—231.
- Olovyanishnikov V. G., Bushuev A. S., Dokhsanyants E. P. The structure of the conjugation zone of the Russian and Pechora plates from geological and geophysical data. *Doklady Earth Sciences*, 1996, V. 351, No. 8, pp. 1228—1232.
- Петрография и петрология магматических, метаморфических и метасоматических горных пород / Ред. В. С. Попов, О. А. Богатиков. М.: Логос, 2001. 768 с.
- Petrography and petrology of igneous, metamorphic and metasomatic rocks. Eds. V. S. Popov, O. A. Bogatikov, V. S. Popov, O. A. Bogatikov. Moscow: Logos, 2001, 768 p. (in Russian)
- Пучков В. Н. Структурные связи Приполярного Урала и Русской платформы. Л.: Наука, 1975.
- Puchkov V. N. Structural connections between the Cis-Polar Urals and adjacent part of the East-European Platform. Leningrad: Nauka, 1975, 208 pp.
- Пучков В. Н. Эволюция литосферы: от Печорского океана к Тиманскому орогену, от Палеоуральского океана к Уральскому орогену // Проблемы тектоники Центральной Азии. М.: ГЕОС, 2005. С. 309—342.
- Puchkov V. N. Evolution of the lithosphere: from the Pechora Ocean to the Timan Orogen, from the Paleoural Ocean to the Ural Orogen. *Problems of Tectonics of Central Asia*. Moscow: GEOS, 2005, pp. 309—342. (in Russian)
- Рифей и венд Европейского Севера СССР / В. Г. Гецен, В. А. Дедеев, Г. Н. Акимов, В. Л. Андреичев и др. Сыктывкар, 1987. 124 с.
- Riphean and Vendian of the European North of the USSR. V. G. Getsen, V. A. Dedeev, G. N. Akimova, V. L. Andreichev et al. Syktyvkar, 1987, 124 p. (in Russian)
- Ронкин Ю. Л., Лепихина О. П., Голик С. В., Журавлев Д. З., Попова О. Ю. Мультиэлементный анализ геологических образцов кислотным разложением и окончанием на HR ICP-MS Element2 // Ежегодник-2004: Информ. сб. науч. тр. ИГТ УрО РАН. Екатеринбург: ИГТ УрО РАН, 2005. С. 423—433.
- Ronkin Yu. L., Lepikhina O. P., Golik S. V., Zhuravlev D. Z., Popova O. Yu. Multi-element analysis of geological samples by acid digestion and termination on HR ICP-MS Element2: Yearbook-2004. Information collection of scientific papers of IGG UB RAS. Yekaterinburg: IGG UB RAS, 2005, pp. 423—433. (in Russian)
- Соболева А. А., Андреичев 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.
- Soboleva A. A., Andreichev V. L., Burtsev I. N., Nikulova N. Y., Khubanov V. B., Sobolev I. D. Detrital zircons from Upper Precambrian rocks of the Vym series of the Middle Timan (U-Pb age and sources of drift). *Bulletin of Moscow Society of Naturalists, Geological Section*, 2019, V. 94, No. 1, pp. 3—16. (in Russian)
- Соболева А. А., Андреичев В. Л., Удоратина О. В. Неопротерозойский плюмовый магматизм Северного Тимана // Петрология и геодинамика геологических процессов: Материалы XIII Всеросс. петрограф. совещ. Иркутск: Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2021. Т. 3. С. 92—94.
- Soboleva A. A., Andreichev V. L., Udoratina O. V. Neoproterozoic plume magmatism of the Northern Timan. *Petrology and Geodynamics of Geological Processes: Proceedings of the XIII All-Russian Petrographic Meeting*. Irkutsk: Publishing house of the V.B. Sochava Institute of Geography of the Siberian Branch RAS, 2021, V. 3, pp. 92—94. (in Russian)
- Соболева А. А., Хашимова Ю. В., Андреичев В. Л., Довжикова Е. Г., Адамская Е. В., Львов П. А. Эдиакарский вулканизм Большеземельской зоны фундамента Тимано-Печорской плиты // Геодинамика и минерогения Северной Евразии: Материалы VI Междунар. науч. конф., посвящ. 50-летию Геологического института им. Н. Л. Добрецова СО РАН. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2023. С. 491—493.
- Soboleva A. A., Khashimova Yu. V., Andreichev V. L., Dovzhikova E. G., Adamskaya Ye. V., Lvov P. A. Ediacaran volcanism of the Bolshezemelskaya Zone of the basement of the Timan-Pechora plate. *Geodynamics and Minerageny of Northern Eurasia. Proceedings of the 6th International Scientific Conference Dedicated to the 50th Anniversary of the Dobretsov Geological Institute SB RAS*. Buryat State University Publishing Department, Ulan-Ude, 2023, p. 491—493. (in Russian)



- Соболева А. А., Андреичев В. Л., Хубанов В. Б., Цыбульская А. Е., Кремер И. О. Результаты U-Pb (LA-ICP-MS)-датирования детритового циркона из верхнедокембрийских отложений южной части Тимана // Геология и минеральные ресурсы Европейского Северо-Востока России: Материалы XVIII Геологического съезда Республики Коми. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2024. Т. II. С. 97–100.
- Soboleva A. A., Andreichev V. L., Khubanov V. B., Tsybul'skaya A. E., Kremer I. O. Results of U-Pb (LA-ICP-MS) dating of detrital zircon from Upper Precambrian sediments of the southern part of Timan. *Geology and Mineral Resources of the European North-East of Russia: Proceedings of the 18th Geological Congress of the Komi Republic*. Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, 2024, V. 2, pp. 97–100. (in Russian)
- Степаненко В. И. Позднепротерозойский магматизм северо-восточной окраины Восточно-Европейской платформы как плюм-события // Тектоника и геодинамика континентальной и океанической литосферы: общие и региональные аспекты: Материалы XLVII Тектонического совещания. М.: ГЕОС, 2015. Т. 2. С. 188–191.
- Stepanenko V. I. Late Proterozoic magmatism of the northeastern margin of the East European Platform as a plume event. *Tectonics and geodynamics of continental and oceanic lithosphere: general and regional aspects. Proceedings of the XLVII Tectonic Meeting*. Moscow: GEOS, 2015, V. 2, pp. 188–191. (in Russian)
- Тимано-Печорский седиментационный бассейн. Атлас геологических карт (литолого-фациальных, структурных и палеогеологических) / Под ред. В. И. Богацкого, З. В. Ларионовой. Ухта: Изд-во ТП НИЦ, 2000.
- Timan-Pechora sedimentary basin. Atlas of geological maps (lithological-facial, structural and paleogeological). Eds. V. I. Bogatsky, Z. V. Larionova. Ukhta: TP SRC, 2000. (in Russian)
- Удоратина 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 // Бюл. МОИП. Отд. геол. 2017. Т. 92, вып. 5. С. 15–32.
- Udoratina O. V., Burtsev I. N., Nikulova N. Yu., Khubanov V. B. Age of metasediments of the Upper Precambrian Chetlas Series of the Middle Timan on the basis of U-Pb-dating of detrital zircons. *Bulletin of Moscow Society of Naturalists, Geological Section*, 2017, V. 92, No. 5, pp. 15–32. (in Russian)
- Фишман М. В., Андреичев В. Л., Естафьева А. Д. Каталог определений возраста горных пород СССР радиологическими методами (северо-восток европейской части СССР, север Урала, Пай-Хой, Новая Земля). Сыктывкар: Ин-т геологии Коми фил. АН СССР, 1981. 181 с. Деп. в ВИНТИ. № 531–82.
- Fishman M. V., Andreychev V. L., Estafieva A. D. Catalogue of age determinations of rocks of the USSR by radiological methods (North-East of the European part of the USSR, North of the Urals, Pai-Khoi, Novaya Zemlya). Syktyvkar: Institute of Geology, Komi Branch of the Academy of Sciences of the USSR, 1981, 181 p. Dep. in VINITI. No. 531-82. (in Russian)
- Andreichev V. L., Soboleva A. A., Udoratina O. V., Ronkin Yu. L., Coble M. A., Miller E. L. Granites of Northern Timan – probable indicators of Neoproterozoic stages of Rodinia breakup // *Geodynamics & tectonophysics*, 2020, V. 11, No. 2, pp. 201–218. DOI: 10.5800/GT-2020-11-2-0470.
- Black L. P., Kamo S. L., Allen C. M., Aleinikoff J. N., Davis D. W., Korsch R. J., Foudoulis C. TEMORA 1: A new zircon standard for Phanerozoic U-Pb geochronology // *Chem. Geol.*, 2003, V. 200, pp. 155–170. DOI: 10.1016/S0009-2541(03)00165-7
- Brustnitsyna E., Ershova V., Khudoley A., Maslov A., Andersen T., Stockli D., Kristoffersen M. Age and provenance of the Precambrian Middle Timan clastic succession: Constraints from detrital zircon and rutile studies // *Precambrian Research*, 2022, V. 371, Article 106580.
- Coble M. A., Vazquez J., Barth A.P., Wooden J., Burns D., Kylander-Clark A., Jackson S., Vennari C. E. Trace element characterization of MAD-559 zircon reference Material for ion microprobe analysis. *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2018, V. 42, pp. 481–497. DOI: 10.1111/ggr. 12238
- Gee D. G., Beliakova L., Pease V., Larionov A., Dovshikova E. New, Single Zircon (Pb-Evaporation) Ages from Vendian Intrusions in the Basement beneath the Pechora Basin, Northeastern Baltica // *Polarforschung*, 2000, V. 68, pp. 161–170. DOI: 10.2312/polarforschung.68.16
- Ireland T. R., Gibson G. M. SHRIMP monazite and zircon geochronology of high-grade metamorphism in New Zealand // *J. Metamorphic Geol.*, 1998, V. 16, pp. 149–167.
- Larionov A. N., Andreichev V. L. & Gee D. G. The Vendian alkaline igneous suite of northern Timan: ion microprobe U-Pb zircon ages of gabbros and syenite // *The Neoproterozoic Timanide Orogen of Eastern Baltica*. Eds. Gee D.G., Pease V. Geol. Soc. London. Mem., 2004, No. 30, pp. 69–74.
- Ludwig K. R. SQUID 2 – A User's Manual, rev. 12 Apr, 2009 // *Berkeley Geochronology Center Special Publication*, 2009, No. 5, 110 p.
- Ludwig K. R. Isoplot 3.75, a geochronological toolkit for Excel // *Berkeley Geochronology Center Special Publication*, 2012, No. 5, 75 p.
- Pearce J. A., Harris N. B. W., Tindle A. G. Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *Journal of Petrology*, 1984, V. 25, pp. 956–983. DOI: 10.1093/petrology/25.4.956
- Pease V., Dovzhikova E., Beliakova L. & Gee D. G. Late Neoproterozoic granitoid magmatism in the basement to the Pechora Basin, NW Russia: geochemical constraints indicate westward subduction beneath NE Baltica // *The Neoproterozoic Timanide Orogen of Eastern Baltica / D. G. Gee & V. Pease (eds). Geol. Soc., London, Mem.*, 2004, V. 30, pp. 75–85. DOI: 10.1144/GSL.MEM.2004.030.01.08
- Sun S. S., McDonough W. F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes // *Magmatism in ocean basins / Eds. A. D. Saunders, M. J. Norry. Geological Society of London, Special Publication*, 1989, V. 42, pp. 313–345. doi: 10.1144/GSL.SP.1989.042.01.19
- Vermeesch P. IsoplotR: A Free and Open Toolbox for Geochronology. *Geoscience Frontiers*, 2018, V. 9 (5), pp. 1479–1493. DOI: 10.1016/j.gsf.2018.04.001



## Геохимия везувиана из контактово-метасоматических пород минеральных копей Южного Урала

В. С. Стативко<sup>1,2</sup>, Г. Е. Ратьковский<sup>3</sup>, А. Б. Кузнецов<sup>2,1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия, [vlad.stativko@mail.ru](mailto:vlad.stativko@mail.ru)

<sup>2</sup>Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>ООО «Новомэк инжиниринг», Санкт-Петербург, Россия

Проведено минералого-геохимическое исследование везувиана из минеральных агрегатов, отобранных в Зеленцовской, Николае-Максимилиановской, Ахматовской и Шишимской копях, расположенных на внешнем контакте кусинско-копанской интрузии Южного Урала. Везувиан из силикатно-карбонатной породы (Зеленцовская копь) значительно обогащен Fe, V, Cr, Y, Zr, Th, Sn и Cl, а спектр распределения REE для него близок к таковому для гранатов из этих же пород. Везувиан из кальцит-гранатовой жилы в хлоритовом сланце (Николае-Максимилиановская копь) обогащен U, а спектры распределения REE в нем значительно дифференцированы, что объясняется выносом несовместимых элементов. Везувиан из родингитов (Ахматовская копь) обогащен Mn, Ni, Zn, Sr, Nb и летучими компонентами (F и Cl), при этом спектры распределения REE для него конформны друг другу, что свидетельствует об установившемся геохимическом равновесии в породе. Везувиан из скарна (Шишимская копь) находится в парагенезисе с гранатом, поэтому он значительно обогащен Al, LREE и водой и обеднен элементами-примесями. Содержание редких и редкоземельных элементов во всех везувианах демонстрирует признаки контактового метасоматоза: особенности их состава зависят от минерального парагенезиса и влияния пород рамы — габброидов кусинско-копанского интрузивного комплекса.

**Ключевые слова:** везувиан, силикатно-карбонатные породы, родингит, скарн, кусинско-копанский интрузивный комплекс, Южный Урал, редкие и редкоземельные элементы, REE, SIMS-метод

## Geochemistry of vesuvianite from contact-metasomatic rocks of mineral mines in the Southern Urals

V. S. Stativko<sup>1,2</sup>, G. E. Ratkovskiy<sup>3</sup>, A. B. Kuznetsov<sup>2,1</sup>

<sup>1</sup> Saint Petersburg Mining University, St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, St. Petersburg, Russia

<sup>3</sup> Novomek Engineering LLC, St. Petersburg, Russia

A mineralogical and geochemical study of vesuvianite from mineral aggregates sampled in the Zelentsovskaya, Nikolaje-Maximilianovskaya, Akhmatovskaya and Shishimskaya mines located at the outer contact of the Kusa-Kopan intrusion of the Southern Urals was carried out. Vesuvianite from the silicate-carbonate rock (Zelentsovskaya mine) is significantly enriched in Fe, V, Cr, Y, Zr, Th, Sn, and Cl, and the REE distribution spectrum it is close to that for garnets from the same rocks. Vesuvianite from calcite-garnet vein in chlorite schist (Nikolaje-Maximilianovskaya mine) is enriched in U, and REE distribution spectra there are significantly differentiated, which is explained by the removal of incompatible elements. Vesuvianite from rodingites (Akhmatovskaya mine) is enriched in Mn, Ni, Zn, Sr, Nb and volatile components (F and Cl), and the REE distribution spectra are conformal to each other, which testifies to a stable geochemical equilibrium in the rock. Vesuvianite from the skarn (Shishimskaya mine) is in paragenesis with garnet, so it is significantly enriched in Al, LREE and water, and depleted in impurity elements. The content of trace and rare-earth elements in all vesuvianites shows signs of contact metasomatism: the peculiarities of their composition depend on the mineral paragenesis and the influence of the frame rocks — gabbroids of the Kusa-Kopan intrusive complex.

**Keywords:** vesuvianite, silicate-carbonate rocks, rodingite, skarn, Kusa-Kopan complex, Southern Urals, trace and rare-earth elements, REE, SIMS method

### Введение

Минералы группы везувиана широко распространены в породах контактово-метасоматического (скарны и родингиты) и метаморфического (мраморы и известковые сланцы) генезиса. Везувианы обладают сложной структурой, упрощенная кристаллохимическая формула имеет следующий вид:  $X_{19}Y_{13}Z_{18}T_{0-5}O_{68}W_{10}$  (Groat et al., 1992). В позицию X изоморфно входят  $Ca^{2+}$ ,  $Na^{+}$ ,  $K^{+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $REE^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$  и  $Sb^{3+}$ ; в Y —  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ ; в позиции

Z находится  $Si^{4+}$ , который частично может быть заменен  $Al^{3+}$ ; в позицию T могут входить  $B^{3+}$  и  $Al^{3+}$ , тогда как в W —  $(OH)^{-}$ ,  $F^{-}$ ,  $Cl^{-}$  и  $O^{2-}$  (Groat et al., 1992; Gnos, Armbruster, 2006; Panikarovskii et al., 2016). Кроме того, согласно Strunz, Nickel (2001) и рекомендациям IMA (<https://mineralogy-ima.org>), для везувианов следует выделять  $SiO_4$ - и  $Si_2O_7$ -группы, в которых Si находится в тетраэдрической позиции и диортогруппе соответственно.

Значительная часть отечественных публикаций рассматривает особенности структуры везувианов

**Для цитирования:** Стативко В. С., Ратьковский Г. Е., Кузнецов А. Б. Геохимия везувиана из контактово-метасоматических пород минеральных копей Южного Урала // Вестник геонаук. 2024. 11 (359). С. 30–41. DOI: 10.19110/geov.2024.11.3

**For citation:** Stativko V. S., Ratkovskiy G. E., Kuznetsov A. B. Geochemistry of vesuvianite from contact-metasomatic rocks of mineral mines in the Southern Urals. Vestnik of Geosciences, 2024, 11 (359), pp. 30–41, doi: 10.19110/geov.2024.11.3



по результатам спектроскопических методов исследования (Куражсковская и др., 2005; Русаков и др., 2006; Чуканов и др., 2018). Однако появление новых методов — локальных и изотопно-геохимических — при исследовании везувианов позволило получить новую петрогенетическую информацию (Ghosh, Upadhyay, 2022; Butek et al., 2022; Wei et al., 2024) и датировать контактово-метасоматические и метаморфические процессы (Wei et al., 2022; Xing et al., 2022; Stifeeva., 2024).

В связи с этим нами впервые рассмотрены особенности химического состава везувианов по редким и редкоземельным элементам (в том числе содержание воды и галогенов) из контактово-метасоматических пород массивов кусинско-копанского интрузивного комплекса Южного Урала в известных минеральных копях: Зеленцовской, Николае-Максимилиановской, Ахматовской и Шишимской. В этих копях везувианы находятся в ассоциации с гранатом, титанитом, эпидотом, перовскитом и другими минералами. Представляемые результаты исследования дополняют аналитический банк данных по составу везувианов и вносят вклад в решение вопросов минералообразования контактово-метасоматических пород.

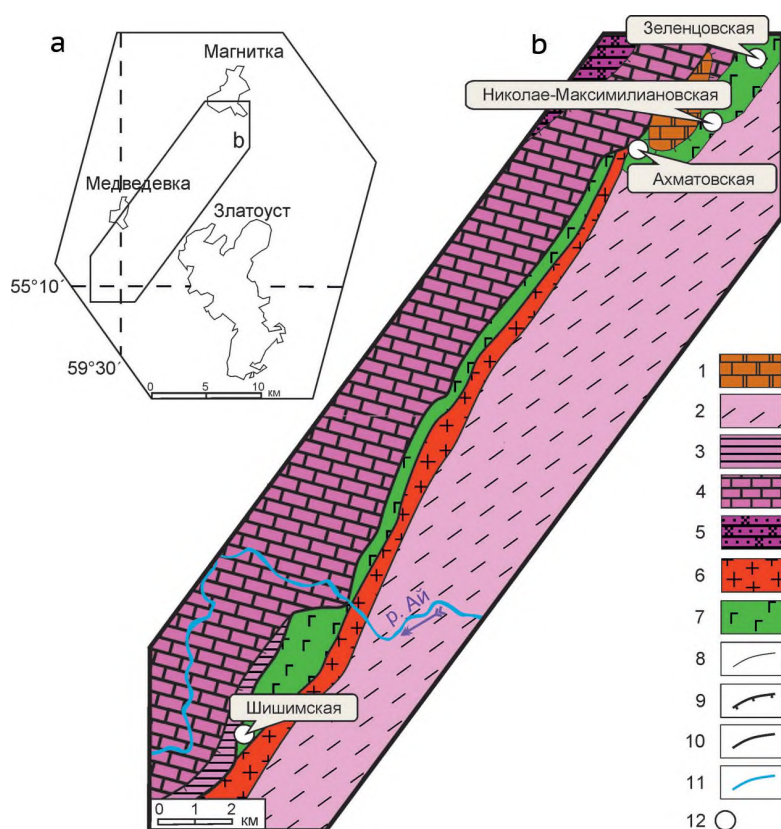
### Характеристика геологических объектов

В Зеленцовской, Николае-Максимилиановской, Ахматовской и Шишимской копях, расположенных на контакте кусинско-копанского интрузивного комплекса с рифейскими карбонатными породами (рис. 1), впервые были описаны десятки новых минеральных видов (Долгов и др., 2007). Широко известными примерами новых минералов являются: гидроксилклиногумит, брусит, магнезиолюдвигит, лейхтенбергит, ксантофиллит, перовскит и др.

Зеленцовская копь (55°20'16" с.ш., 59°42'27" в.д.) заложена в 1902 году по указанию А. А. Зеленцова (горного начальника Златоустовского округа) и на сегодняшний день находится в одном из провалов в зоне обрушения подземных выработок Кусинского месторождения ильменитовых и магнетитовых (титаномagnetитовых) руд. В бортах провалов можно наблюдать выходы габброидов кусинско-копанского интрузивного комплекса с сингенетической титаномagnetитовой рудной минерализацией, а также тела пород силикатно-карбонатного состава округлой формы. В направлении от центра силикатно-карбонатных пород к их периферии выделено зональное строение: карбонатная, брусит-карбонатная, брусит-клиногумит-везувиан-карбонатная, карбонат-везувиан-гранат-оливиновая минерализация, роговик, амфибол-эпидотизированное габбро.

Николае-Максимилиановская копь (55°19'14" с.ш., 59°40'58" в.д.) заложена в 1867 году и названа в честь президента Санкт-Петербургского минералогического общества герцога Н. М. Лейхтенбергского. В настоящее время эта минеральная копь представляет собой целую серию обвалившихся шахт и ряд неглубоких канав и шурфов (всего насчитывается порядка 17 небольших выработок). В выработках наиболее широко развиты минеральные ассоциации скарнов и родингитов, образованные по карбонатным породам в зонах их контакта с габброидами и гранитогнейсами кусинско-копанского комплекса.

Ахматовская копь (55°18'15" с.ш., 59°39'21" в.д.) заложена в 1811 году Е. Ф. Ахматовым (горным инженером). В последнее время эта минеральная копь представляет из себя множество заваленных канав и траншей с редкими обнажениями пород различного состава. Среди выходящих на дневную поверхность пород



**Рис. 1.** Географическая (а) и геологическая (б) схемы района работ (построены В. С. Стативко на основе Госгеолкарты-200/2 листа N-40-XII (Аулов и др., 2015) с упрощениями)

Условные обозначения: 1 — доломиты, известняки ( $D_1tr$ ); 2 — сланцы слюисто-хлоритовые, слюисто-кварцевые, полевошпат-кварцевые, филлиты и др. ( $RF_2kv$ ); 3 — аргиллиты и алевролиты ( $RF_1bk$ ); 4 — доломиты и доломитовые известняки, доломиты песчаные и глинистые и др. ( $RF_1st$ ); 5 — песчаники полевошпат-кварцевые ( $RF_1as$ ); 6 — граниты ( $yRF_2kk_2$ ); 7 — габбро, габбро-нориты, горнблендиты, клинопироксениты ( $vRF_2kk_1$ ); 8 — контакт пород; 9 — надвиги; 10 — разломы; 11 — водоемы; 12 — минеральные копи

**Fig. 1.** Geographical (a) and geological (b) schemes of the work area (constructed by V. S. Stativko on the basis of Gosgeolmap-200/2 sheet N-40-XII (Aulov et al., 2015) with simplifications)

Notation: 1 — dolomites, limestones ( $D_1tr$ ); 2 — mica-chlorite, mica-quartz, feldspar-quartz shales, phyllites, etc. ( $RF_2kv$ ); 3 — argillites and siltstones ( $RF_1bk$ ); 4 — dolomites and dolomitic limestones, sandy and clayey dolomites, etc. ( $RF_1st$ ); 5 — feldspar-quartz sandstones ( $RF_1as$ ); 6 — granites ( $yRF_2kk_2$ ); 7 — gabbro, gabbro-norites, hornblendites, clinopyroxenites ( $vRF_2kk_1$ ); 8 — rock contact; 9 — thrusts; 10 — faults; 11 — water bodies; 12 — mineral mines

отчётливо выделяются габброиды, зоны со скарновыми минеральными ассоциациями и отдельно обнажающийся массив пород силикатно-карбонатного состава. В отвалах копи можно наблюдать обильное количество фрагментов пород с друзами граната, везувиана и минералов группы хлорита.

Шишимская копь (55°10'39" с.ш., 59°28'58" в.д.) заложена в 1833 году горным инженером Н. П. Барботом де Марни. В современном виде минеральная копь представляет собой небольшой частично заваленный карьер протяженностью около 100 м. Карьером вскрыты средне-, крупнозернистые габброиды, в которых развиты интенсивно амфиболитизированные и эпидотизированные участки, силикатно-карбонатные породы и различные контактово-метасоматические образования — пироксен-хлоритовые, хлорит-серпентинитовые, хлоритовые, амфибол-хлоритовые, гранат-хлоритовые, гранат-везувиановые, гранатовые и другие породы.

### Методы исследований

Для проведения исследования везувианов научно-вспомогательным фондом Горного музея Санкт-Петербургского горного университета имени Екатерины II (СПГУ) из учебной коллекции предоставлено два штуфа: 605/10 — гигантокристаллический агрегат везувиана и хлорита (Ахматовская копь); 605/29 — гигантокристаллический агрегат везувиана, граната андрадит-гроссулярового ряда и кальцита в хлоритовом сланце (Николае-Максимилиановская копь). Кроме того, исследовались везувианы из отобранных авторами образцов: 1) ЗК-46 — крупнокристаллической гранат-везувиан-кальцитовой (силикатно-карбонатной) породы (Зеленцовская копь); 2) ШК-43 — мелко-, среднекристаллической гранат-везувиановой породы (Шишимская копь). Описание взаимоотношения минералов проведено на кафедре минералогии, кристаллографии и петрографии СПГУ. Фотодокументация выполнена в Горном музее на стереомикроскопе OLYMPUS SZX16 со встроенной камерой DP74.

Из каждого образца выделено по 2 кристалла везувиана, различных по цвету (оттенку), размером от 1 до 2 мм (всего исследовано 8 зерен, по 2 кристалла с объекта). Зерна были помещены в прозрачно-полированную шайбу из эпоксидной смолы диаметром 2.5 см. Шайба шлифовалась до выхода на поверхность срединных частей всех кристаллов, а затем была отполирована.

Главные элементы для центральной и краевой зоны зерен везувиана определены в Институте геологии и геохронологии докембрия Российской академии наук (ИГГД РАН) на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510 LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200. Расчет кристаллохимических формул производился катионным методом ( $X + Y + Z = 50$ ). Формульные коэффициенты кремния разделены между тетраэдрической позицией и диортогруппой в пропорции, равной теоретической, — 10:8 (10 соответствует количеству кремния в тетраэдрической позиции; 8 — количеству кремния в диортогруппе).

Редкие и редкоземельные элементы, а также вода и летучие компоненты в тех же участках кристаллов везувиана, что и при анализе методом SEM-EDS, опре-

делены в Ярославском филиале Физико-технологического института имени К. А. Валиева РАН (ЯФ ФТИАН РАН) на ионном микрозонде Cameca IMS-4f методом масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS). Измерения проводились в несколько этапов с использованием различных протоколов для определения содержания летучих компонентов (Cl, F, H<sub>2</sub>O) и набора редких (Ti, V, Cr, Mn, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Th, U, Zn) и редкоземельных элементов (REE). Методика измерения содержания воды и летучих компонентов приведена в работе Скублова и др. (2022). В качестве монитора перед аналитической сессией использовалось стандартное стекло NIST-610. Относительная ошибка измерения составляет 10–15 % для элементов с концентрацией > 1 ppm и 10–20 % для элементов с концентрацией 0.1–1 ppm. Предел обнаружения — 0.005–0.010 ppm. При построении графиков со спектрами распределения REE их содержание нормировалось на состав хондрита CI (McDonough, Sun, 1995).

### Результаты исследования

*Характеристика минеральных агрегатов.* Образец (ЗК-46), отобранный в пределах Зеленцовской копи (рис. 2, а), представляет собой крупнокристаллическую гранат-везувиан-кальцитовую породу, которая может быть определена как гранат-везувиановый мрамор (силикатно-карбонатная порода или кальцифир). Кальцит обладает голубоватым оттенком и составляет большую часть породы. Везувиан травяно-зеленого цвета часто находится в сростании с коричневаточерным гранатом андрадит-гроссулярового ряда, образуя как идиоморфные, так и гипидиоморфные кристаллы. Отдельные зерна везувиана достигают нескольких миллиметров.

Штуф 605/29 (Николае-Максимилиановская копь) представляет собой хлоритовый сланец, в котором в виде жилы присутствуют кристаллы граната андрадит-гроссулярового ряда, везувиана и кальцита (рис. 2, б). В зальбандах развита медово-коричневая гранатовая оторочка, которая сменяется к центру жилы зелеными с коричневатыми оттенками кристаллами везувиана. Гранат представлен зернами с комбинацией тетрагонтриоктаэдрического и ромбододекаэдрического габитусов, везувиан — зернами бочонковидного облика с отчетливо проявленными гранями пирамид и пинакоида. Центральная часть трещины заполнена голубоватым кальцитом с характерными плоскостями спайности.

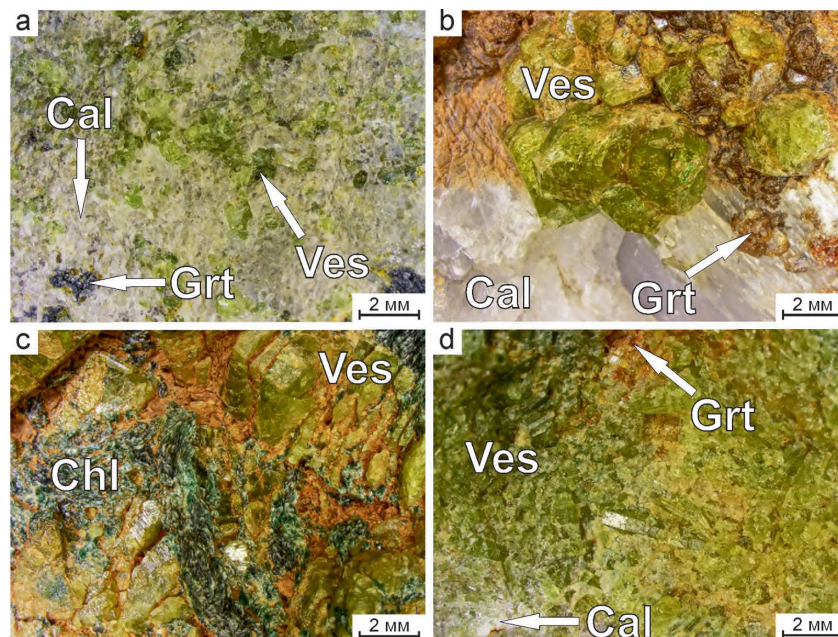
Образец 605/10 (Ахматовская копь) может быть определен как родингит (рис. 2, с), так как везувиан находится в сростании с кристаллами хлорита (клинохлора) — на гранях минералов развиты индукционные штриховки, указывающие на их совместный рост. Клинохлор болотно-зеленого цвета составляет гигантощупайчатые агрегаты из индивидов гексагонально-пластинчатого или таблитчатого облика. Большая часть кристаллов везувиана обладает зеленым цветом с коричневатыми оттенками, при этом встречаются единичные зерна медово-коричневого цвета. Все кристаллы везувиана имеют призматический облик с проявленными гранями пирамид.

Мелко-, среднекристаллическая порода (ШК-43), отобранная в пределах Шишимской копи (рис. 2, д),



**Рис. 2.** Минералы группы везувиана в различных минеральных ассоциациях (копи): а — с гранатом и кальцитом (Зеленцовская); б — с гранатом и кальцитом (Николае-Максимилиановская); с — с клинохлором (Ахматовская); д — с кальцитом и гранатом (Шишимская). Аббревиатуры минералов (здесь и далее): Cal — кальцит; Chl — хлорит (клинохлор); Grt — гранат-андрадит-гроссулярового ряда

**Fig. 2.** Minerals of the vesuvianite group in different mineral associations (mines): а — with garnet and calcite (Zelentsovskaya); б — with garnet and calcite (Nikolaje-Maximilianovskaya); с — with clinochlor (Akhmatovskaya); д — with calcite and garnet (Shishimskaya). Abbreviations of minerals: Cal — calcite; Chl — chlorite (clinoclhor); Grt — garnet of andradite-grossular series



преимущественно состоит из везувиана с гранатом и кальцитом. Данная порода диагностирована как гранат-везувиановый скарн. Везувианы обладают травяно-зеленым цветом и призматическим обликом, среди кристаллов спорадически развиты красновато-коричневые гранаты андрадит-гроссулярового ряда. Кальцит, как правило, встречается в виде сахаровидного агрегата голубоватого оттенка.

**Характеристика состава везувианов по главным элементам.** В результате исследования в режиме композиционного контраста (BSE — обратнорассеянные электроны) для всех кристаллов установлено однородное строение. Рассчитанные формульные коэффициенты приведены в табл. 1, кристаллохимические формулы — в табл. 2. Минеральный вид изученных кристаллов соответствует везувиану. При этом индивиды из пород Зеленцовской, Николае-Максимилиановской и Ахматовской копей являются Ti-содержащими разновидностями. Стоит отметить некоторые принципиальные отличия состава везувианов из контактово-метасоматических пород, вскрытых минеральными копиями Южного Урала: 1) везувиан из силикатно-карбонатной породы Зеленцовской копи относительно везувиана из других копей обладает повышенным содержанием Fe; 2) от центральной к краевой части кристаллов везувиана из жилы в хлоритовом сланце Николае-Максимилиановской копи происходит плавное понижение содержания Al и повышение содержания Fe; 3) везувианы из скарнов Шишимской копи выделяются среди остальных наибольшим содержанием Al и наименьшей концентрацией Mg и Ti, при этом от центральной к краевой части кристаллов везувиана происходит понижение содержания Mg и повышение содержания Al.

**Характеристика состава везувианов по редким элементам.** Везувиан из гранат-везувиан-кальцитовой породы (Зеленцовская копь) относительно везувиана из других пород отличается наибольшей концентрацией V, Cr, Y, Zr, Th, Sn и Cl, при наименьшей концентрации Mn, Ni, Zn и F (рис. 3, табл. 3). Примечательно, что от центра к периферии этих кристаллов содержание Y, H<sub>2</sub>O, F и Cl уменьшается, а V, Cr, Ni и Zn

увеличивается. Везувиан из жилы (ассоциация с гранатом и кальцитом) в хлоритовом сланце (Николае-Максимилиановская копь) среди всех рассматриваемых везувианов обладает максимальной концентрацией U и минимальной Th. При этом в направлении от центра к краю зерен содержание Ti, Sn и H<sub>2</sub>O уменьшается, а V, Zr, Nb и Zn увеличивается. Везувиан из родингита (парагенезис с клинохлором, Ахматовская копь) характеризуется наибольшими содержаниями Mn, Ni, Zn, Sr, Nb и F, содержание Ti, Cr, Ni, Sr, Y, U и Cl от центра зерен понижается с увеличением концентрации V и F к их периферии. Везувиан из гранат-везувианового скарна (Шишимская копь) обладает максимальным содержанием H<sub>2</sub>O при минимальных содержаниях Cr, V, Sr, Sn, Y, Zr, Nb, Ti и Cl, от центра к краю кристаллов содержание Zr и U уменьшается, а V и Th увеличивается.

Установлены положительные тренды состава везувианов в координатах соотношения таких редких элементов, как Ni и Zn, Cr и V, Y и Sn, Nb (рис. 4). Везувианы из жилы в хлоритовом сланце (Николае-Максимилиановская копь) и родингита (Ахматовская копь) характеризуются повышенными концентрациями Ni и Zn, а везувианы из силикатно-карбонатной породы (Зеленцовская копь) и скарна (Шишимская копь) — пониженными. Схожая закономерность установлена для Nb. При этом для содержания Nb точки состава везувианов из силикатно-карбонатной породы демонстрируют отрицательную корреляцию.

Везувианы из жилы в хлоритовом сланце и из родингита обладают промежуточными и сопоставимыми между собой значениями по содержанию Cr и V, при наибольших у везувианов из силикатно-карбонатных пород и наименьших — из скарнов. Близкий по характеру тренд установлен для Y и Sn, однако содержания этих элементов в везувианах из таковых отличны между собой: содержание Y и Sn выше в везувианах из хлоритового сланца, чем из родингита.

Фигуративные точки рассматриваемых везувианов демонстрируют слабые положительные корреляции в координатах содержания Cl и суммы REE и отрицательные — в координатах содержания Sr и

**Таблица 1.** Состав везувианов из пород минеральных копей Южного Урала (SEM-EDS)  
**Table 1.** Composition of vesuvianites from rocks of mineral mines of the Southern Urals (SEM-EDS)

| Копь<br>Mine                                                         | Зеленцовская<br>Zelentsovskaya |        |        |        | Николае-Максимилиановская<br>Nikolaje-Maximilianovskaya |        |        |        | Ахматовская<br>Akhtmatovskaya |        |        |        | Шишимская<br>Shishimskaya |        |        |        |
|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------|--------|--------|---------------------------------------------------------|--------|--------|--------|-------------------------------|--------|--------|--------|---------------------------|--------|--------|--------|
| Порода<br>Rocks                                                      | Grt-Ves-мрамор / marble        |        |        |        | Grt-Ves-Cal-жила / vein                                 |        |        |        | Ves-Chl-родингит / rodingite  |        |        |        | Ves-Grt-скарн / skarn     |        |        |        |
| № п.п.                                                               | 1-ц                            | 1-к    | 2-ц    | 2-к    | 3-ц                                                     | 3-к    | 4-ц    | 4-к    | 5-ц                           | 5-к    | 6-ц    | 6-к    | 7-ц                       | 7-к    | 8-ц    | 8-к    |
| Оксиды главных элементов (мас. %) / Oxides of basic elements (wt. %) |                                |        |        |        |                                                         |        |        |        |                               |        |        |        |                           |        |        |        |
| SiO <sub>2</sub>                                                     | 38.05                          | 37.63  | 38.31  | 38.10  | 37.89                                                   | 38.35  | 37.63  | 37.79  | 37.54                         | 38.59  | 37.91  | 37.70  | 38.13                     | 37.18  | 37.44  | 38.04  |
| TiO <sub>2</sub>                                                     | 1.45                           | 1.66   | 1.51   | 1.41   | 1.95                                                    | 1.19   | 1.42   | 1.62   | 1.25                          | 1.49   | 1.82   | 1.74   | 0.45                      | 0.26   | 0.17   | 0.22   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                       | 12.86                          | 13.27  | 12.90  | 12.51  | 13.21                                                   | 12.79  | 15.63  | 15.07  | 15.77                         | 15.67  | 13.34  | 12.95  | 17.45                     | 18.25  | 18.08  | 18.49  |
| FeO                                                                  | 7.25                           | 6.87   | 6.58   | 7.16   | 6.16                                                    | 6.50   | 5.21   | 5.62   | 4.81                          | 4.38   | 5.73   | 6.01   | 3.70                      | 5.31   | 4.88   | 5.24   |
| MnO                                                                  | н.п.о.                         | н.п.о. | н.п.о. | н.п.о. | н.п.о.                                                  | н.п.о. | 0.16   | н.п.о. | 0.11                          | н.п.о. | н.п.о. | н.п.о. | н.п.о.                    | 0.10   | 0.13   | 0.17   |
| MgO                                                                  | 3.07                           | 3.02   | 3.58   | 2.99   | 3.77                                                    | 3.82   | 2.79   | 2.68   | 2.70                          | 2.63   | 3.42   | 3.58   | 2.55                      | 1.17   | 1.30   | 0.97   |
| CaO                                                                  | 37.31                          | 37.56  | 37.12  | 37.82  | 36.88                                                   | 37.36  | 37.16  | 37.22  | 37.82                         | 37.24  | 37.78  | 38.03  | 37.71                     | 37.73  | 38.01  | 36.87  |
| Σ <sub>общ</sub>                                                     | 99.99                          | 100.01 | 100.00 | 99.99  | 99.86                                                   | 100.01 | 100.00 | 100.00 | 100.00                        | 100.00 | 100.00 | 100.01 | 99.99                     | 100.00 | 100.01 | 100.00 |
| Формульные коэффициенты / Formula coefficients                       |                                |        |        |        |                                                         |        |        |        |                               |        |        |        |                           |        |        |        |
| Si <sup>4+</sup>                                                     | 18.13                          | 17.92  | 18.20  | 18.17  | 18.01                                                   | 18.18  | 17.82  | 17.94  | 17.75                         | 18.26  | 17.99  | 17.89  | 17.93                     | 17.61  | 17.71  | 18.03  |
| Ti <sup>4+</sup>                                                     | 0.52                           | 0.59   | 0.54   | 0.51   | 0.70                                                    | 0.42   | 0.51   | 0.58   | 0.44                          | 0.53   | 0.65   | 0.62   | 0.16                      | 0.09   | 0.06   | 0.08   |
| Al <sup>3+</sup>                                                     | 7.22                           | 7.45   | 7.22   | 7.03   | 7.40                                                    | 7.15   | 8.72   | 8.43   | 8.79                          | 8.74   | 7.46   | 7.24   | 9.67                      | 10.19  | 10.08  | 10.33  |
| Fe <sup>2+</sup>                                                     | 0.42                           | 0.21   | 0.31   | 0.23   | 0.25                                                    | -      | 0.44   | 0.69   | 0.09                          | 1.06   | 0.01   | -      | 0.30                      | 0.69   | 0.54   | 1.63   |
| Fe <sup>3+</sup>                                                     | 2.47                           | 2.53   | 2.30   | 2.63   | 2.19                                                    | 2.58   | 1.63   | 1.54   | 1.82                          | 0.68   | 2.26   | 2.38   | 1.15                      | 1.41   | 1.39   | 0.45   |
| Mn <sup>2+</sup>                                                     | -                              | -      | -      | -      | -                                                       | -      | 0.06   | -      | 0.04                          | -      | -      | -      | -                         | 0.04   | 0.05   | 0.07   |
| Mg <sup>2+</sup>                                                     | 2.18                           | 2.14   | 2.54   | 2.13   | 2.67                                                    | 2.70   | 1.97   | 1.90   | 1.90                          | 1.86   | 2.42   | 2.53   | 1.79                      | 0.83   | 0.92   | 0.69   |
| Ca <sup>2+</sup>                                                     | 19.05                          | 19.16  | 18.89  | 19.32  | 18.78                                                   | 18.97  | 18.85  | 18.93  | 19.16                         | 18.88  | 19.21  | 19.33  | 19.00                     | 19.14  | 19.26  | 18.73  |

*Примечание.* Здесь и далее: ц — центр зерна, к — край зерна, н.п.о. — ниже порога обнаружения  
*Note.* Here and below ц — center of the grain, к — edge of the grain, н.п.о. — below the detection threshold



**Таблица 2.** Кристаллохимические формулы везувианов из пород минеральных копей Южного Урала  
**Table 2.** Crystallochemical formulas of vesuvianites from rocks of mineral mines of the Southern Urals

| № п.п. | Рассчитанные кристаллохимические формулы везувианов<br>Calculated crystal chemical formulas of vesuvianites                                                                                                            |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1-ц    | $\text{Ca}_{19.05}(\text{Al}_{7.22}\text{Fe}_{2.47}\text{Mg}_{2.18}\text{Ti}_{0.52}\text{Fe}_{0.42})_{12.81}[\text{Si}_{1.01}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{2.01}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$                  |
| 1-к    | $\text{Ca}_{19.16}(\text{Al}_{7.45}\text{Fe}_{2.53}\text{Mg}_{2.14}\text{Ti}_{0.59}\text{Fe}_{0.21})_{12.92}[\text{Si}_{1.00}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{1.99}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$                  |
| 2-ц    | $\text{Ca}_{18.89}(\text{Al}_{7.22}\text{Fe}_{2.30}\text{Mg}_{2.54}\text{Ti}_{0.54}\text{Fe}_{0.31})_{12.91}[\text{Si}_{1.01}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{2.02}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$                  |
| 2-к    | $\text{Ca}_{19.32}(\text{Al}_{7.03}\text{Fe}_{2.63}\text{Mg}_{2.13}\text{Ti}_{0.51}\text{Fe}_{0.23})_{12.52}[\text{Si}_{1.01}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{2.02}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$                  |
| 3-ц    | $\text{Ca}_{18.97}(\text{Al}_{7.40}\text{Fe}_{2.19}\text{Mg}_{2.67}\text{Ti}_{0.70}\text{Fe}_{0.25})_{13.21}[\text{Si}_{1.00}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{2.00}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$                  |
| 3-к    | $\text{Ca}_{18.97}(\text{Al}_{7.15}\text{Fe}_{2.58}\text{Mg}_{2.70}\text{Ti}_{0.42})_{12.85}[\text{Si}_{1.01}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{2.02}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$                                  |
| 4-ц    | $\text{Ca}_{18.85}(\text{Al}_{8.72}\text{Mg}_{1.97}\text{Fe}_{1.63}\text{Ti}_{0.51}\text{Fe}_{0.44}\text{Mn}_{0.06})_{13.33}[\text{Si}_{0.99}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{1.98}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$  |
| 4-к    | $\text{Ca}_{18.93}(\text{Al}_{8.43}\text{Mg}_{1.90}\text{Fe}_{1.54}\text{Ti}_{0.58}\text{Fe}_{0.69})_{13.14}[\text{Si}_{1.00}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{1.99}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$                  |
| 5-ц    | $\text{Ca}_{19.16}(\text{Al}_{8.79}\text{Mg}_{1.90}\text{Fe}_{1.82}\text{Ti}_{0.53}\text{Fe}_{0.09})_{13.08}[\text{Si}_{0.99}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{1.97}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$                  |
| 5-к    | $\text{Ca}_{18.88}(\text{Al}_{8.74}\text{Mg}_{1.86}\text{Fe}_{1.06}\text{Fe}_{0.68}\text{Ti}_{0.53})_{12.86}[\text{Si}_{1.01}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{2.03}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$                  |
| 6-ц    | $\text{Ca}_{19.21}(\text{Al}_{7.46}\text{Mg}_{2.42}\text{Fe}_{2.26}\text{Ti}_{0.65}\text{Fe}_{0.01})_{12.80}[\text{Si}_{1.00}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{2.00}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$                  |
| 6-к    | $\text{Ca}_{19.33}(\text{Al}_{7.24}\text{Mg}_{2.53}\text{Fe}_{2.38}\text{Ti}_{0.62})_{13.07}[\text{Si}_{0.99}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{1.99}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$                                  |
| 7-ц    | $\text{Ca}_{19.00}(\text{Al}_{9.67}\text{Mg}_{1.79}\text{Fe}_{1.15}\text{Fe}_{0.30}\text{Ti}_{0.16})_{13.07}[\text{Si}_{1.00}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{1.99}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$                  |
| 7-к    | $\text{Ca}_{19.14}(\text{Al}_{10.19}\text{Fe}_{1.41}\text{Mg}_{0.83}\text{Fe}_{0.69}\text{Ti}_{0.09}\text{Mn}_{0.04})_{13.25}[\text{Si}_{0.98}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{1.96}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$ |
| 8-ц    | $\text{Ca}_{19.26}(\text{Al}_{10.08}\text{Fe}_{1.39}\text{Mg}_{0.92}\text{Fe}_{0.54}\text{Ti}_{0.06}\text{Mn}_{0.05})_{13.04}[\text{Si}_{0.98}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{1.97}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$ |
| 8-к    | $\text{Ca}_{18.73}(\text{Al}_{10.33}\text{Fe}_{1.63}\text{Mg}_{0.69}\text{Fe}_{0.45}\text{Ti}_{0.08}\text{Mn}_{0.07})_{13.24}[\text{Si}_{1.00}\text{O}_4]_{10}[\text{Si}_{2.00}\text{O}_7]_4(\text{OH},\text{F})_{10}$ |

$\text{H}_2\text{O}$ . Стоит отметить, что содержание REE и Cl в везувианах из силикатно-карбонатной породы и родингита сопоставимо. При этом первые характеризуются большим содержанием воды и меньшей концентрацией Sr, а последние, напротив, — меньшим содержанием воды и большей концентрацией Sr.

**Характеристика состава везувианов по редкоземельным элементам.** Медианное содержание REE в везувиане из гранат-везувиан-кальцитовый породы (Зеленцовская копь) составляет 50.5 ppm (минимальное — 26.8 ppm, максимальное — 58.11 ppm). Центральные части кристаллов в сравнении с краевыми более обогащены REE. Отношение LREE/HREE — 0.95. Спектры распределения REE обладают выположенным характером с незначительно выпуклой формой в области LREE (рис. 5, а). На спектрах проявлены редуцированная положительная Ce-аномалия ( $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 1.14$ ; здесь и далее приведены медианные значения) и хорошо проявленная положительная Eu-аномалия ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1.67$  — для большинства точек;  $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.77$  — для единичного анализа).

Для везувиана из жилы (ассоциация с гранатом и кальцитом) в хлоритовом сланце (Николае-Максимилиановская копь) медианное содержание REE составляет 69.1 ppm при минимальном и максимальном значениях 40.9 и 244 ppm соответственно. Суммарное содержание REE преобладает в центральных частях кристаллов везувиана. Положительное значение отношения LREE/HREE (3.88) свидетельствует о преобладании содержания LREE над содержанием HREE.

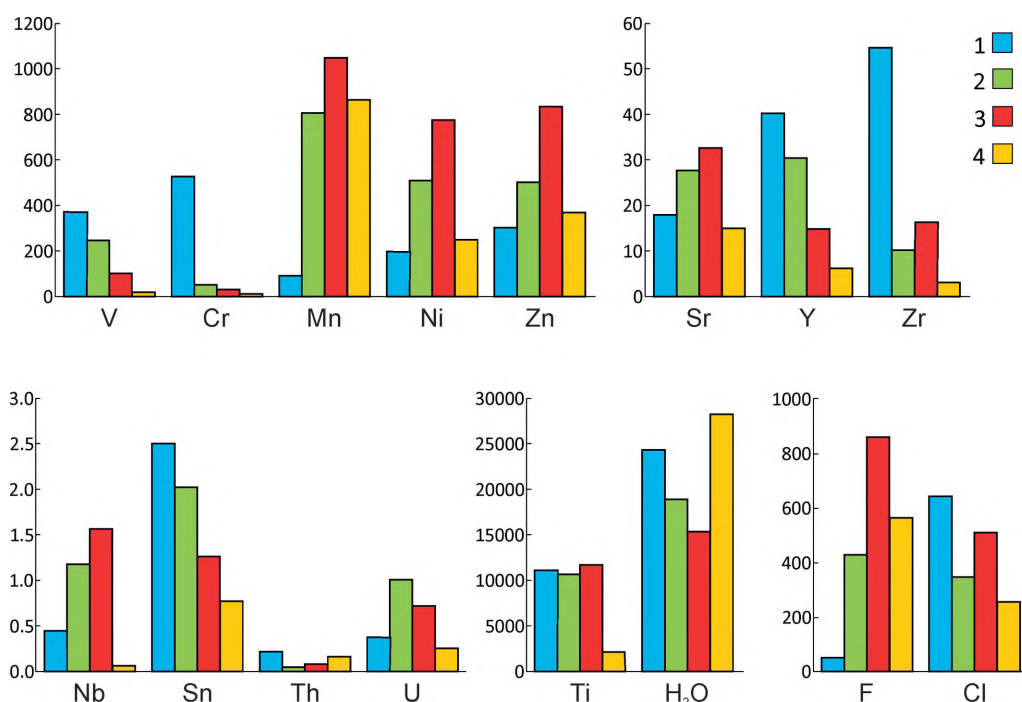
Большинство спектров распределения REE значительно дифференцированы и характеризуются встречаемым наклоном спектров HREE к LREE, образуя профиль «крылья птицы», со слабым общим отрицательным наклоном (рис. 5, b). Ce-аномалия ( $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.84$ ) на спектрах проявлена слабо с отрицательным знаком, тогда как Eu-аномалия ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 2.96$ ) значима и имеет положительный знак.

Везувиан из родингитов (парагенезис с клинохлором, Ахматовская копь) отличается максимальным медианным содержанием REE — 77.7 ppm (минимальное — 59.5 ppm, максимальное — 114.8 ppm). Отношение LREE/HREE (8.63) свидетельствует о фракционировании REE с преобладанием LREE над HREE. При этом спектры распределения REE конформны друг другу, обладают отрицательным наклоном с прогибом в области HREE (рис. 5, c). На всех спектрах отмечается положительная Eu-аномалия ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 3.54$ ), Ce-аномалия отсутствует ( $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 1.01$ ).

Для везувиана из гранат-везувианового скарна (Шишимская копь) медианное содержание REE составляет 43.8 ppm при минимальном и максимальном значениях 39.3 и 510 ppm соответственно. Содержание REE отличается наибольшим фракционированием LREE над HREE (рис. 5, d), отношение LREE/HREE — 11.8. Спектры распределения REE обладают отрицательным наклоном и характеризуются положительной Eu-аномалией ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 2.22$ ) и слабой отрицательной Ce-аномалией ( $\text{Ce}/\text{Ce}^* = 0.86$ ).

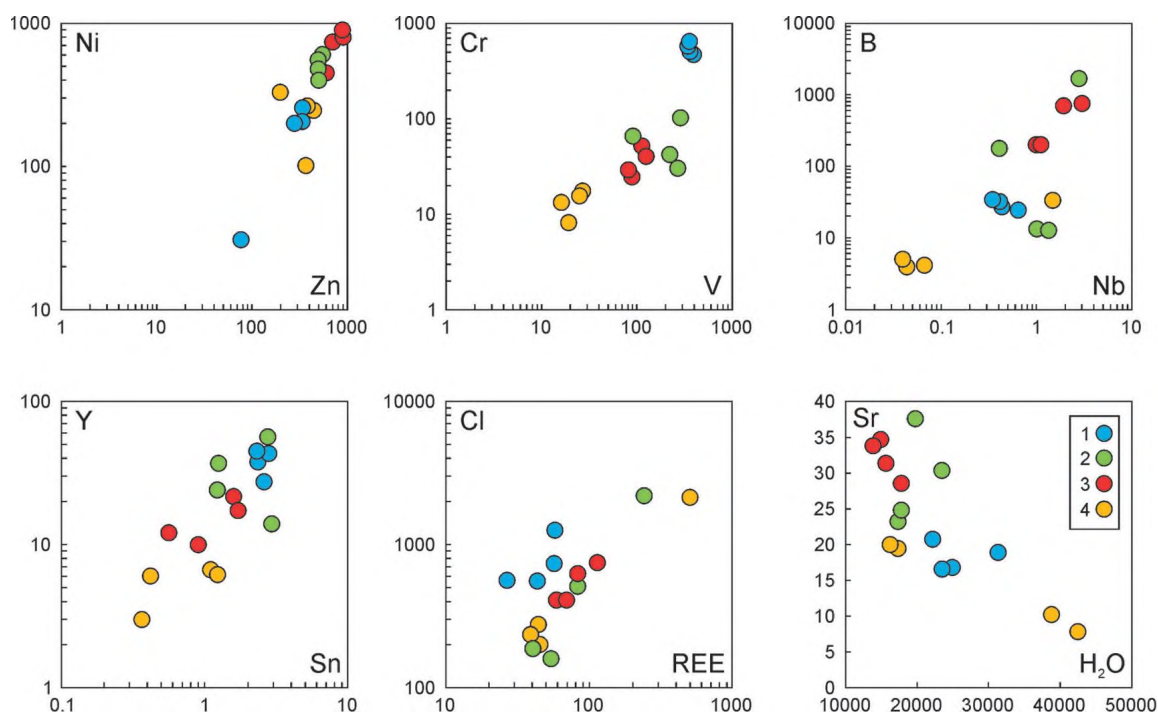
**Таблица 3.** Содержание редких и редкоземельных элементов и летучих компонентов в везувианах из пород минеральных копей Южного Урала (SIMS), ppm**Table 3.** Content of trace and rare-earth elements and volatile components for vesuvianites from rocks of mineral mines of the Southern Urals (SIMS), ppm

| Копь<br>Mine                                   | Зеленцовская<br>Zelentsovskaya |       |       |       | Николае-<br>Максимилиановская<br>Nikolaje-<br>Maximilianovskaya |       |       |       | Ахматовская<br>Akhmatovskaya    |       |       |       | Шишимская<br>Shishimskaya |       |       |       |
|------------------------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-----------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|---------------------------------|-------|-------|-------|---------------------------|-------|-------|-------|
| Порода<br>Rocks                                | Grt-Ves-мрамор / marble        |       |       |       | Grt-Ves-Cal-жила / vein                                         |       |       |       | Ves-Chl-родингит /<br>rodingite |       |       |       | Ves-Grt-скарн / skarn     |       |       |       |
| № п.п.                                         | 1-ц                            | 1-к   | 2-ц   | 2-к   | 3-ц                                                             | 3-к   | 4-ц   | 4-к   | 5-ц                             | 5-к   | 6-ц   | 6-к   | 7-ц                       | 7-к   | 8-ц   | 8-к   |
| Редкие элементы / Rare elements                |                                |       |       |       |                                                                 |       |       |       |                                 |       |       |       |                           |       |       |       |
| Ti                                             | 11220                          | 10884 | 10297 | 11530 | 16873                                                           | 9880  | 10829 | 10364 | 10026                           | 9454  | 15192 | 13226 | 1891                      | 1155  | 2270  | 2829  |
| V                                              | 374                            | 381   | 364   | 372   | 92.3                                                            | 291   | 225   | 273   | 82.9                            | 89.6  | 117   | 127   | 16.3                      | 19.4  | 25.4  | 27.2  |
| Cr                                             | 489                            | 514   | 546   | 603   | 66.2                                                            | 103   | 42.4  | 30.4  | 29.2                            | 25.0  | 52.4  | 40.6  | 13.3                      | 8.20  | 15.6  | 17.6  |
| Mn                                             | 86.3                           | 86.4  | 119   | 108   | 581                                                             | 637   | 1022  | 984   | 1298                            | 1259  | 772   | 840   | 695                       | 934   | 911   | 828   |
| Ni                                             | 205                            | 260   | 30.7  | 206   | 604                                                             | 399   | 493   | 531   | 749                             | 464   | 886   | 803   | 329                       | 101   | 245   | 264   |
| Zn                                             | 280                            | 329   | 76.6  | 336   | 549                                                             | 503   | 505   | 493   | 754                             | 556   | 918   | 927   | 197                       | 366   | 441   | 381   |
| Sr                                             | 16.8                           | 16.6  | 18.9  | 20.8  | 30.4                                                            | 37.6  | 24.8  | 23.3  | 31.4                            | 28.6  | 34.7  | 33.8  | 7.83                      | 10.2  | 20.0  | 19.5  |
| Y                                              | 44.7                           | 37.6  | 43.1  | 27.4  | 13.9                                                            | 56.2  | 36.8  | 24.0  | 12.1                            | 9.95  | 21.6  | 17.2  | 3.00                      | 6.16  | 6.66  | 6.01  |
| Zr                                             | 54.8                           | 53.9  | 55.0  | 57.3  | 2.51                                                            | 5.22  | 14.0  | 19.3  | 16.0                            | 10.9  | 16.9  | 30.0  | 25.3                      | 1.76  | 3.12  | 2.28  |
| Nb                                             | 0.35                           | 0.43  | 0.65  | 0.45  | 0.41                                                            | 2.79  | 1.01  | 1.34  | 1.13                            | 0.99  | 2.00  | 3.00  | 1.48                      | 0.04  | 0.04  | 0.07  |
| Sn                                             | 2.33                           | 2.37  | 2.82  | 2.61  | 2.96                                                            | 2.78  | 1.26  | 1.23  | 0.56                            | 0.91  | 1.61  | 1.72  | 0.37                      | 1.24  | 1.11  | 0.42  |
| Th                                             | 0.21                           | 0.21  | 0.20  | 0.41  | 0.09                                                            | 0.04  | н.п.о | н.п.о | 0.02                            | 0.07  | н.п.о | 0.04  | 0.15                      | 0.22  | 0.07  | 0.15  |
| U                                              | 0.71                           | 0.37  | 0.15  | 0.40  | 0.95                                                            | 0.72  | 1.04  | 1.82  | 0.44                            | 0.22  | 1.12  | 0.98  | 4.76                      | 0.26  | 0.26  | 0.19  |
| Редкоземельные элементы / Rare earth elements  |                                |       |       |       |                                                                 |       |       |       |                                 |       |       |       |                           |       |       |       |
| La                                             | 2.62                           | 0.84  | 0.92  | 0.78  | 42.7                                                            | 10.4  | 12.6  | 14.9  | 13.0                            | 10.2  | 22.7  | 16.8  | 296                       | 11.8  | 11.5  | 9.66  |
| Ce                                             | 9.63                           | 5.36  | 6.73  | 3.37  | 94.4                                                            | 17.9  | 16.6  | 11.9  | 28.3                            | 23.7  | 45.8  | 35.0  | 171                       | 16.9  | 16.4  | 15.8  |
| Pr                                             | 2.03                           | 1.33  | 1.92  | 0.77  | 13.0                                                            | 2.20  | 2.08  | 1.19  | 3.38                            | 3.27  | 6.64  | 4.06  | 11.9                      | 1.82  | 1.97  | 1.89  |
| Nd                                             | 13.6                           | 11.2  | 15.2  | 5.77  | 58.9                                                            | 10.9  | 9.13  | 3.52  | 13.3                            | 12.3  | 23.0  | 15.4  | 21.3                      | 6.42  | 7.32  | 7.26  |
| Sm                                             | 5.38                           | 3.50  | 4.82  | 1.90  | 10.8                                                            | 5.97  | 1.63  | 0.48  | 2.41                            | 2.19  | 3.15  | 2.72  | 1.50                      | 1.26  | 1.49  | 1.33  |
| Eu                                             | 2.57                           | 2.07  | 1.49  | 1.45  | 7.72                                                            | 7.55  | 1.31  | 1.19  | 2.62                            | 1.98  | 3.51  | 3.17  | 5.90                      | 1.39  | 0.83  | 0.65  |
| Gd                                             | 5.50                           | 4.05  | 7.16  | 2.56  | 8.25                                                            | 8.04  | 1.45  | 0.34  | 2.12                            | 1.90  | 2.88  | 2.69  | 1.88                      | 2.56  | 1.48  | 0.69  |
| Dy                                             | 6.40                           | 6.41  | 8.62  | 3.69  | 4.50                                                            | 8.34  | 3.32  | 1.24  | 1.84                            | 1.79  | 2.62  | 2.05  | 0.82                      | 1.67  | 1.05  | 0.92  |
| Er                                             | 5.17                           | 3.99  | 5.01  | 2.30  | 1.66                                                            | 6.13  | 2.58  | 1.82  | 0.91                            | 1.01  | 1.72  | 1.50  | 0.04                      | 0.44  | 0.75  | 0.46  |
| Yb                                             | 4.52                           | 4.36  | 4.86  | 3.69  | 2.02                                                            | 5.48  | 3.40  | 3.68  | 1.44                            | 0.99  | 2.44  | 2.08  | 0.17                      | 0.15  | 0.19  | 0.52  |
| Lu                                             | 0.71                           | 0.63  | 0.58  | 0.56  | 0.26                                                            | 0.77  | 0.44  | 0.52  | 0.24                            | 0.21  | 0.34  | 0.32  | 0.03                      | 0.06  | 0.06  | 0.06  |
| Летучие компоненты / Volatile components       |                                |       |       |       |                                                                 |       |       |       |                                 |       |       |       |                           |       |       |       |
| H <sub>2</sub> O                               | 24959                          | 23499 | 31369 | 22185 | 23482                                                           | 19775 | 17816 | 17348 | 15645                           | 17789 | 14900 | 13843 | 42521                     | 38830 | 16222 | 17320 |
| F                                              | 163                            | 46.7  | 58.1  | 48.6  | 780                                                             | 725   | 112   | 133   | 916                             | 1115  | 728   | 806   | 1753                      | 586   | 479   | 548   |
| Cl                                             | 1248                           | 554   | 732   | 561   | 2174                                                            | 510   | 160   | 188   | 416                             | 409   | 745   | 605   | 2116                      | 277   | 212   | 235   |
| Геохимические показатели / Geochemical indices |                                |       |       |       |                                                                 |       |       |       |                                 |       |       |       |                           |       |       |       |
| ΣREE                                           | 58.1                           | 43.7  | 57.3  | 26.8  | 244.2                                                           | 83.7  | 54.6  | 40.8  | 69.6                            | 59.6  | 115   | 85.8  | 510                       | 44.5  | 43.1  | 39.2  |
| ΣLa-Nd                                         | 27.9                           | 18.7  | 24.7  | 10.7  | 209.0                                                           | 41.4  | 40.5  | 31.5  | 58.1                            | 49.5  | 98.1  | 71.3  | 500                       | 37.0  | 37.2  | 34.6  |
| ΣGd-Lu                                         | 22.3                           | 19.4  | 26.2  | 12.8  | 16.7                                                            | 28.8  | 11.2  | 7.61  | 6.54                            | 5.90  | 9.99  | 8.63  | 2.95                      | 4.87  | 3.54  | 2.64  |
| LREE<br>HREE                                   | 1.25                           | 0.96  | 0.94  | 0.84  | 12.53                                                           | 1.44  | 3.62  | 4.14  | 8.87                            | 8.38  | 9.82  | 8.26  | 169                       | 7.60  | 10.5  | 13.1  |
| Ce / Ce*                                       | 1.01                           | 1.23  | 1.22  | 1.05  | 0.97                                                            | 0.91  | 0.78  | 0.69  | 1.03                            | 0.99  | 0.90  | 1.03  | 0.70                      | 0.88  | 0.83  | 0.90  |
| Eu / Eu*                                       | 1.44                           | 1.67  | 0.77  | 2.01  | 2.49                                                            | 3.32  | 2.60  | 8.85  | 3.53                            | 2.96  | 3.55  | 3.58  | 10.69                     | 2.36  | 1.70  | 2.08  |
| Th / U                                         | 0.30                           | 0.57  | 1.35  | 1.02  | 0.10                                                            | 0.06  | 0.00  | 0.00  | 0.05                            | 0.34  | 0.00  | 0.04  | 0.03                      | 0.84  | 0.26  | 0.79  |



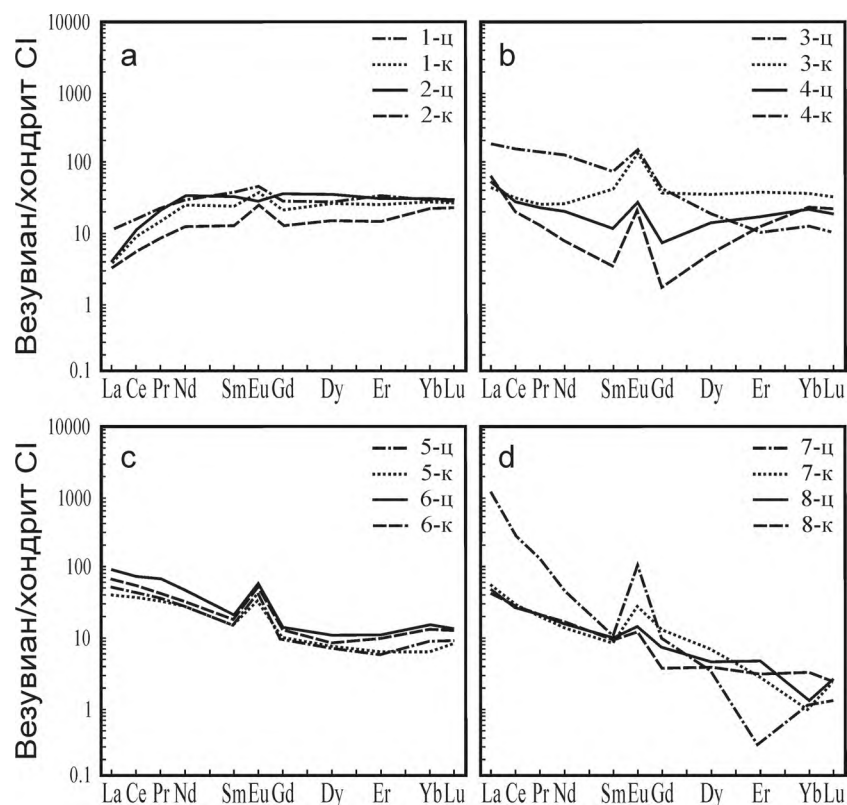
**Рис. 3.** Медианное содержание (ppm) редких элементов и летучих компонентов в везувиане различных минеральных ассоциаций (порода, копь): 1 — с гранатом и кальцитом (гранат-везувиановый мрамор, Зеленцовская); 2 — с гранатом и кальцитом (гранат-везувиан-кальцитовая жила на хлоритовом сланце, Николае-Максимилиановская); 3 — с клинохлором (родингит, Ахматовская); 4 — с кальцитом и гранатом (гранат-везувиановый скарн, Шишимская)

**Fig. 3.** Median content (ppm) of rare elements and volatile components in vesuvianite of different mineral associations (rock, mine): 1 — with garnet and calcite (garnet-vesuvianite marble, Zelentsovskaya); 2 — with garnet and calcite (garnet-vesuvianite-calcite vein on chlorite schist, Nikolaje-Maximilianovskaya); 3 — with clinocllore (rodingite, Akhmatovskaya); 4 — with calcite and garnet (garnet-vesuvianite skarn, Shishimskaya)



**Рис. 4.** Бинарные диаграммы содержания (ppm) элементов-примесей и летучих компонентов везувиана различных минеральных ассоциаций (порода, копь): 1 — с гранатом и кальцитом (гранат-везувиановый мрамор, Зеленцовская); 2 — с гранатом и кальцитом (гранат-везувиан кальцитовая жила на хлоритовом сланце, Николае-Максимилиановская); 3 — с клинохлором (родингит, Ахматовская); 4 — с кальцитом и гранатом (гранат-везувиановый скарн, Шишимская)

**Fig. 4.** Binary diagrams (ppm) of the impurity elements and volatile components contents of vesuvianite of different mineral associations (rock, mine): 1 — with garnet and calcite (garnet-vesuvianite marble, Zelentsovskaya); 2 — with garnet and calcite (garnet-vesuvianite-calcite vein on chlorite schist, Nikolaje-Maximilianovskaya); 3 — with clinocllore (rodingite, Akhmatovskaya); 4 — with calcite and garnet (garnet-vesuvianite skarn, Shishimskaya)



**Рис. 5.** Спектры распределения редкоземельных элементов везувиана в различных минеральных ассоциациях (порода, копь): а — с гранатом и кальцитом (гранат-везувиановый мрамор, Зеленцовская); б — с гранатом и кальцитом (гранат-везувиан кальцитовая жила на хлоритовом сланце, Николае-Максимилиановская); с — с клинохлором (родингит, Ахматовская); д — с кальцитом и гранатом (гранат-везувиановый скарн, Шишимская)

**Fig. 5.** Distribution spectra of rare-earth elements of vesuvianite in different mineral associations (rock, mine): а — with garnet and calcite (garnet-vesuvianite marble, Zelentsovskaya); б — with garnet and calcite (garnet-vesuvianite-calcite vein on chlorite schist, Nikolaje-Maximilianovskaya); с — with clinocllore (roddingite, Akhmatovskaya); д — with calcite and garnet (garnet-vesuvianite skarn, Shishimskaya)

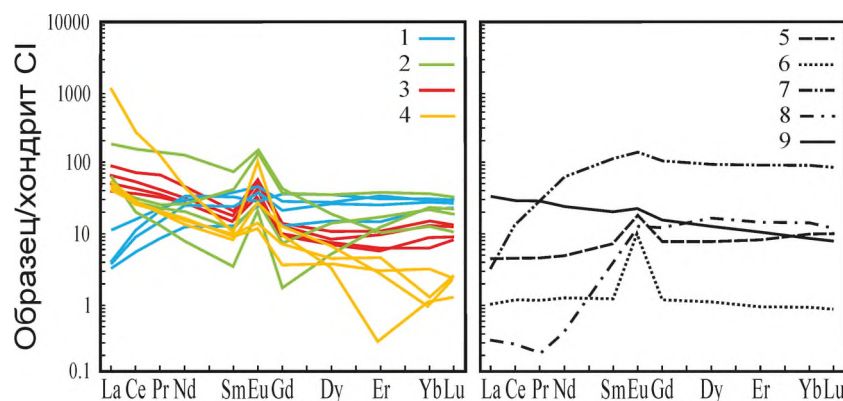
## Обсуждение результатов

Зеленцовская, Николае-Максимилиановская, Ахматовская и Шишимская копи расположены вдоль границы среднерифейского кусинско-копанского клинопироксенит-габбро-гранитного интрузивного комплекса с нижнерифейскими осадочными породами саткинской свиты. Копями вскрыты породы со схожими минеральными ассоциациями и парагенезисами, которые могли быть образованы в результате близких региональных геологических процессов (Стативко и др., 2023; Степанов и др., 2020; Мясников 1954). Однако рассматриваемые в работе везувиансодержащие минеральные агрегаты, хотя и обладают схожим набором породообразующих минералов, по всей видимости, являются результатом различных этапов одного геологического процесса — контактового метасоматоза.

Везувианы из гранат-везувиан-кальцитовой породы (Зеленцовская копь), расположенной в массиве кусинско-копанских габброидов, наиболее контрастно отличаются от везувианов из других объектов уровнем содержания редких и редкоземельных элементов. Они наиболее железистые, значительно обогащены V, Cr, Y, Zr, Th, Sn и Cl. Сопоставимое содержание V ранее было получено для гранатов из этих же пород, однако концентрация Cr в гранатах на порядок ниже, а Y и Zr — в несколько раз выше (Стативко и др., 2023). При этом спектры распределения REE везувиана и гра-

ната имеют схожую конфигурацию (рис. 6), что свидетельствует об одинаковых условиях их образования (Скублов, 2005). Содержание Cr, Y, Zr и Th в везувианах сравнимо с концентрацией этих элементов в габбро Копанского массива кусинско-копанского комплекса (Kholodnov et al., 2018). Стоит также отметить, что содержание V в габбро в несколько раз выше, чем в везувиане из гранат-везувиан-кальцитовой породы. Кроме того, в габброидах Копанского массива были описаны амфиболы и слюды с высоким содержанием Cl (до 4.8 и до 2.3 мас. % соответственно), развитие которых связывают с мобилизацией летучих компонентов из нижнерифейских карбонатных толщ саткинской свиты при содержании Cl в исходном расплаве около 400 ppm (Shagalov et al., 2021). Это соизмеримо со значениями для везувиана из пород Зеленцовской копии. Вероятнее всего, на образование этих везувианов повлияли как парагенетический минерал (гранат), так и вмещающие породы (габброиды) в результате контактового метасоматоза.

Несмотря на различия состава везувианов из гранат-везувиан-кальцитовой жилы (Николае-Максимилиановская копь), везувиан-хлоритового родингита (Ахматовская копь) и гранат-везувианового скарна (Шишимская копь), характер спектров распределения REE также указывает на их образование при схожих условиях (Скублов, 2005). Спектры распределения REE рассматриваемых везувианов близки к таковым для



**Рис. 6.** Спектры распределения редкоземельных элементов: 1–4 — для рассматриваемых везувианов из копей: 1 — гранат-везувианового мрамора (Зеленцовская); 2 — гранат-везувиан-кальцитовый жилы на хлоритовом сланце (Николае-Максимилиановская); 3 — родингита (Ахматовская); 4 — гранат-везувианового скарна (Шишимская); 5–6 — для везувиана из родингитов: 5 — Западных Карпат, Словакия (Butek et al., 2022); 6 — баженковского офиолитового комплекса Среднего Урала, Россия (Ерохин, 2012); 7–8 — для образцов граната (Стативко и др., 2023): 7 — из гранат-везувианового мрамора Зеленцовской копи; 8 — пироксен-гранатового скарна Николае-Максимилиановской копи; 9 — для габбро Копанского массива кусинско-копанского интрузивного комплекса (Kholodnov et al., 2018)

**Fig. 6.** Distribution spectra of rare-earth elements: 1–4 — for the considered vesuvianite from (mine): 1 — garnet-vesuvianite marble (Zelentsovskaya); 2 — garnet-vesuvianite-calcite vein on chlorite schist (Nikolaje-Maximilianovskaya); 3 — rodingite (Akhmatovskaya); 4 — garnet-vesuvian skarn (Shishimskaya); 5–6 — for vesuvianite from rodingites: 5 — Western Carpathians, Slovakia (Butek et al., 2022); 6 — Bazhenov ophiolite complex of the Middle Urals, Russia (Erokhin, 2012); 7–8 — for garnet from (Stativko et al., 2023): 7 — garnet-vesuvianite marble of the Zelentsovskaya mine; 8 — pyroxene-garnet skarn of the Nikolaje-Maximilianovskaya mine; 9 — for gabbro of the Kopan massif (Kholodnov et al., 2018)

везувианов из родингитов и для габбро Копанского массива кусинско-копанского интрузивного комплекса (рис. 6). Однако спектры распределения REE для везувианов из родингитов обладают, как правило, либо выположенным характером спектров, либо незначительным положительным наклоном (Ерохин, 2012; Butek et al., 2022), а спектры распределения REE для габбро обладают слабой положительной Eu-аномалией. Характер наклона спектров распределения REE может нести информацию о кислотно-щелочной среде при образовании минералов (Inguaggiato et al., 2015; Huang et al., 2021). Отрицательный наклон спектров распределения REE, установленный для изученных везувианов, может быть либо индикатором щелочной среды при их образовании, либо результатом наследования REE от интрузии.

Известно, что состав породообразующих и акцессорных минералов и характер спектров распределения REE в них отражают информацию об условиях образования и минеральном парагенезисе (Horie et al., 2008; Ismail et al., 2014). Везувиан, образованный в гидротермальной жиле после кристаллизации граната, содержит минимальное количество кремнезема и кальция, обладает максимальной концентрацией U, спектры распределения REE в нем значительно дифференцированы и характеризуются встречным наклоном. Везувиан из родингита парагенезис с хлоритом, который практически не накапливает в себе редкие и редкоземельные элементы (Tan et al., 2021), поэтому везувиан, напротив, обогащен Mn, Ni, Zn, Sr, Nb и летучими компонентами (F и Cl). Везувиан из скарна находитесь в парагенезисе с гранатом, поэтому он обогащен глиноземом и обеднен магнием и транзитными элементами, обладает максимальной концентрацией  $H_2O$ .

Примечательно, что на всех спектрах распределения REE для рассматриваемых везувианов в разной степени проявлена положительная Eu-аномалия, тогда как Ce-аномалия отсутствует. Положительная Eu-аномалия при контактовом метасоматозе или гидротермальном процессе может быть обусловлена накоплением Eu из минералов вмещающей породы (Horie et al., 2008; Ismail et al., 2014). Таким образом, выраженная положительная Eu-аномалия, установленная для всех кристаллов везувиана, обусловлена унаследованностью Eu из пород рамы — габброидов кусинско-копанского комплекса, а ее амплитуда — вероятно, отражение интенсивности влияния вмещающих пород и/или индикатор «удаленности» от магматического источника.

## Заключение

Минералого-геохимическое исследование везувиана из минеральных агрегатов, отобранных в Зеленцовской, Николае-Максимилиановской, Ахматовской и Шишимской копиях Южного Урала, позволяет сделать следующие выводы:

1. Везувиан из силикатно-карбонатных пород (Зеленцовская копь) образовался одновременно с гранатом, поэтому и тот и другой значительно обогащены Fe, V, Cr, Y, Zr, Th, Sn и Cl, а спектры распределения REE для них схожи;

2. Везувиан, который кристаллизовался в гидротермальной жиле в хлоритовом сланце (Николае-Максимилиановская копь) после граната обогащен U, спектры распределения REE в этих везувианах значительно дифференцированы, что объясняется выносом несовместимых элементов в ходе контактового метасоматоза;

3. Везувиан из родингитов (Ахматовская копь) образовался в парагенезисе с хлоритом, поэтому обогащен Ni, Zn, Sr, Nb и летучими компонентами F и Cl, а спектры распределения REE для него конформны друг другу, что говорит об установившемся геохимическом равновесии в породе;

4. Везувиан из скарна (Шишимская копь), находящийся в парагенезисе с гранатом, значительно обогащен Al, LREE и водой, обеднен V, Cr, Ni, Zn, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Ti и Cl, что отражает процессы гидротермальной переработки.

Содержание редких и редкоземельных элементов в рассмотренных везувианах демонстрирует взаимосвязь с содержанием этих элементов в парагенных минералах и вмещающих габброидах. Это предполагает, что изученные везувианы образованы в результате процессов контактового метасоматоза, а особенности их состава зависят от минерального парагенезиса и влияния пород рамы — габброидов кусинско-копанского интрузивного комплекса.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ИГТД РАН FMUW-2021-0003.

Авторы признательны рецензентам за рекомендацию, которые позволили улучшить рукопись, а также О. Л. Галанкиной (ИГТД РАН), С. Г. Симакину и Е. В. Потапову (ЯФ ФТИАН) за проведение аналитических исследований.

## Литература / References

- Аулов Б. Н., Владимирцева Ю. А., Гвоздик Н. И., Королькова З. Г., Левин Ф. Д., Липаева А. В., Поташова М. Н., Самозванцев В. А. Государственная геологическая карта Российской Федерации. М-6 1:200 000. Изд-е 2-е. Сер. Южно-Уральская. Л. N-40-XII — Златоуст. Объяснит. записка. 2015. М.: МФ ВСЕГЕИ, 365 с.
- Aulov B. N., Vladimirtseva Yu. A., Gvozdik N. I., Korol'kova Z. G., Levin F. D., Lipaeva A. V., Potashova M. N., Samozvantsev V. A. State Geological Map of the Russian Federation. Scale 1:200,000. Second ed. Series South Ural. Sheet N-40-XII — Chrysostom. Explanatory note. 2015, Moscow: MF VSEGEI, 365 p. (in Russian)
- Долгов В. С., Середа М. С., Козлов А. В. Минералы Златоустовского Урала // Златоуст: Фото-Мир, 2007.
- Dolgov V. S., Sereda M. S., Kozlov A. V. Minerals of Zlatoust Ural. Zlatoust: Photo-Mir, 2007. (in Russian)
- Ерохин Ю. В. Везувиан баженовского офиолитового комплекса // Вестник Уральского отделения Российского минералогического общества. 2012. № 9. С. 55—62.
- Erokhin Yu. V. Vesuvianite of the Bazhenov ophiolite complex. Bulletin of the Ural Branch of the Russian Mineralogical Society, 2012, No. 9, pp. 55—62. (in Russian)
- Куражковская В. С., Боровикова Е. Ю., Алферова М. С. Инфракрасные спектры, параметры элементарной ячейки и оптический знак борсодержащих везувианов и виллюитов // Записки Российского минералогического общества. 2005. Т. 134. № 6. С. 82—91.
- Kurazhkovskaya V. S., Borovikova E. Yu., Alferova M. S. Infrared spectra, unit cell parameters and optical character of boron-bearing vesuvianites and wiluite. Proceedings of the Russian Mineralogical Society, 2005, V. 134, No. 6, pp. 82—91. (in Russian)
- Мясников В. С. Минеральные копи Шишимских и Назямских гор // Минералогия Урала. 1954. Т. 1. С. 250—268.
- Myasnikov V. S. Mineral mines of the Shishimskiy and Nazyamskiy mountains. Mineralogy of the Urals, 1954, V. 1, pp. 250—268. (in Russian)
- Русаков В. С., Ковальчук Р. В., Боровикова Е. Ю., Куражковская В. С. Состояние атомов железа в высоких везувианах по данным мёссбауэровской спектроскопии // Записки Российского минералогического общества. 2006. Т. 135. № 4. С. 91—101.
- Rusakov V. S., Kovalchuk R. V., Borovikova E. Yu., Kurazhkovskaya V. S. State of iron atoms in high vesuvianites according to Mössbauer spectroscopy. Proceedings of the Russian Mineralogical Society, 2006, V. 135, No. 4, pp. 91—101. (in Russian)
- Скублов С. Г. Геохимия редкоземельных элементов в породообразующих метаморфических минералах. СПб.: Наука, 2005. 147 с.
- Skublov S. G. Geochemistry of rare-earth elements in rock-forming metamorphic minerals. St. Petersburg.: Nauka, 2005, 147 p. (in Russian)
- Скублов С. Г., Гаврильчик А. К., Березин А. В. Геохимия разновидностей берилла: сравнительный анализ и визуализация аналитических данных методами главных компонент (PCA) и стохастического вложения соседей с t-распределением (t-SNE) // Записки Горного института. 2022. Т. 255. С. 455—469. DOI: 10.31897/PMI.2022.40
- Skublov S. G., Gavrillchik A. K., Berezin A. V. Geochemistry of beryl varieties: comparative analysis and visualization of analytical data by principal component analysis (PCA) and t-distributed stochastic neighbor embedding (t-SNE). Journal of Mining Institute, 2022, V. 255, pp. 455—469. DOI: 10.31897/PMI.2022.40 (in Russian)
- Стативко В. С., Скублов С. Г., Смоленский В. В., Кузнецов А. Б. Редкие и редкоземельные элементы в гранатах из силикатно-карбонатных образований кусинско-копанского комплекса (Южный Урал) // Литосфера. 2023. Т. 23. № 2. С. 225—246. DOI: 10.24930/1681-9004-2023-23-2-225-246
- Stativko V. S., Skublov S. G., Smolenskiy V. V., Kuznetsov A. B. Trace and rare-earth elements in garnets from silicate-carbonate formations of the Kusa-Kopan complex (Southern Urals). Lithosphere, 2023, V. 23, No. 2, pp. 225—246. DOI:10.24930/1681-9004-2023-23-2-225-246 (in Russian)
- Чуканов Н. В., Паниковровский Т. Л., Червонный А. Д. О связи кристаллохимических характеристик минералов группы везувиана с их ИК-спектрами // Записки Российского минералогического общества. 2018. Т. 147. № 1. С. 112—128.
- Chukanov N. V., Panikorovskii T. L., Chervonnyi A. D. About relationship between crystal-chemical characteristics of vesuvianite-group minerals with their ir spectra. Proceedings of the Russian Mineralogical Society, 2018, V. 147, No. 1, pp. 112—128. (in Russian)
- Butek J., Grégoire M., Spišiak J., Duchene S., Kopáček R. On the origin of vesuvianite-rich rodingites from the Western Carpathians, Slovakia // Lithos. 2022. Vol. 432. P. 106—902. DOI:10.1016/j.lithos.2022.106902
- Ghosh U., Upadhyay D. The retrograde evolution of F-rich skarns: Clues from major and trace element chemistry of garnet, scheelite, and vesuvianite from the Belka Pahar wollastonite deposit, India. // Lithos, 2022, V. 422, pp. 106—750. DOI: 10.1016/j.lithos.2022.106750



- Gnos E., Armbruster T. Relationship among metamorphic grade, vesuvianite “rod polytypism” and vesuvianite composition // *American Mineralogist*. 2006. Vol. 91. No. 5–6. P. 862–870. DOI:10.2138/am.2006.1973
- Groat L. A., Hawthorne F. C., Ercit T. S. The chemistry of vesuvianite // *Canadian Mineralogist*. 1992. Vol. 30. No. 1. P. 19–48.
- Horie K., Hidaka H., Gauthier-Lafaye F. Elemental distribution in apatite, titanite and zircon during hydrothermal alteration: Durability of immobilization mineral phases for actinides // *Physics and Chemistry of the Earth. Parts A/B/C*. 2008. Vol. 33. No. 14–16. P. 962–968. DOI:10.1016/j.pce.2008.05.008
- Huang J., Tan W., Liang X., He H., Ma L., Bao Z., Zhu J. REE fractionation controlled by REE speciation during formation of the Renju regolith-hosted REE deposits in Guangdong Province, South China // *Ore Geology Reviews*. 2021. Vol. 134. P. 104–172.
- Inguaggiato C., Censi P., Zuddas P., Londoño J. M., Chacón Z., Alzate D., Brusca L., D’Alessandro W. Geochemistry of REE, Zr and Hf in a wide range of pH and water composition: The Nevado del Ruiz volcano-hydrothermal system (Colombia) // *Chemical geology*. 2015. Vol. 417. P. 125–133.
- Ismail R., Ciobanu C. L., Cook N. J., Teale G. S., Giles D., Mumm A. S., Wade B. Rare earths and other trace elements in minerals from skarn assemblages, Hillside iron oxide-copper-gold deposit, Yorke Peninsula, South Australia // *Lithos*. 2014. Vol. 184. P. 456–477. DOI:10.1016/j.lithos.2013.07.023
- Kholodnov V. V., Shardakova G. Yu., Fershtater G. B., Shagalov E. S. The Riphean magmatism preceding the opening of Uralian paleocean: geochemistry, isotopes, age, and geodynamic implications // *Geodynamics & Tectonophysics*. 2018. Vol. 9. No. 2. P. 365–389. DOI:10.5800/GT-2018-9-2-0351
- McDonough W.F., Sun S.S. The composition of the Earth // *Chemical geology*. 1995. Vol. 120. No. 3–4. P. 223–253. DOI:10.1016/0009-2541(94)00140-4
- Panikorovskii T. L., Krivovichev S. V., Galuskin E. V., Shilovskikh V. V., Mazur A. S., Bazai A. V. Si-deficient, OH-substituted, boron-bearing vesuvianite from Sakha-Yakutia, Russia: a combined single-crystal, <sup>1</sup>H MAS-NMR and IR spectroscopic study // *European Journal of Mineralogy*. 2016. Vol. 28. No. 5. P. 931–941. DOI:10.1127/ejm/2016/0028-2570
- Shagalov E. S., Holodnov V. V., Sustavov S. G., Kiseleva D. V. Cl-rich amphiboles and micas in rocks of the Middle Riphean Kusa-Kopan complex of mafic layered intrusions (southern Urals, Russia) // *Mineralogy and Petrology*. 2021. Vol. 115. P. 391–409. DOI:10.1007/s00710-021-00742-2
- Stepanov S., Palamarchuk R., Kuttyrev A., Lepekhina E., Sharpenok L., Shagalov E., Minervina E. Nature of Perovskite Mineralization of Silicate-Carbonate Veins in the Margins of Kusinsko-Kopanskaya Layered Intrusion (South Urals, Russia) // *Minerals*. 2024. Vol. 14. No. 5. P. 478. DOI:10.3390/min14050478
- Stifeeva M. V., Panikorovskii T. L., Larin A. M., Salnikova E. B., Kotov A. B., Bortnikov V. V. Vesuvianite, a New U–Pb Geochronometer Mineral for Dating Ore Deposits // *Doklady Earth Sciences. Pleiades Publishing*. 2024. P. 1–6. DOI: 10.1134/S1028334X2460292X
- Strunz H., Nickel E. H. Strunz mineralogical tables // *Chemical-Structural Mineral Classification System*. 2001. Schweizerbart. Vol. 9.
- Tan W., Mao Q., Yu M. et al. Mineralization of the Tuwu Porphyry Cu deposit in east-ern Tianshan, NW China: insights from in situ trace elements of chlorite and pyrite // *Frontiers in Earth Science*. 2021. Vol. 9. P. 648177. DOI:10.3389/feart.2021.648177
- Wei Q. D., Yang Y. H., Wang H., Wu S. T., Yang M., Huang C., Xu L., Xie L. W., Yang J. H., Wu F. Y. In situ Sr–Nd isotope analysis of vesuvianite by LA-MC-ICP-MS: methodology and application // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2024. Vol. 39. No. 5. P. 1284–1301. DOI: 10.1039/d3ja00440f
- Wei Q. D., Yang M., Romer R. L., Wang H., Yang Y. H., Zhao Z. F., Wu S. T., Xie L. W., Huang C., Xu L., Yang J. H., Wu F. Y. In situ U–Pb geochronology of vesuvianite by LA-SF-ICP-MS // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2022. Vol. 37. No. 1. P. 69–81. DOI: 10.1039/d1ja00303h
- Xing L., Peng J., Lv Y., Tang Y., Gao J. Vesuvianite: A potential U–Pb geochronometer for skarn mineralization — a case study of tungsten and tin deposits in South China // *Chemical Geology*. 2022. Vol. 607. P. 121017.

Поступила в редакцию / Received 9.10.2024



## Подготовка тетраэтоксисилана для получения монодисперсных сферических частиц кремнезема. Часть 3. Влияние элементов-примесей

Д. В. Камашев

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

Наноструктурированные 3D-матрицы на основе монодисперсных сферических частиц кремнезема в настоящее время вызывают значительный интерес в связи с перспективами их широкого применения в синтезе новых нанокompозитных материалов. При этом одна из основных проблем, мешающих их широкомасштабному синтезу, связана с нестабильным поведением тетраэтоксисилана (ТЭОС) в процессе его гидролиза и, как следствие, с плохой воспроизводимостью размеров формирующихся частиц кремнезема при заданных условиях. На основании исследования элементного состава примесей в опаловых матрицах кремнезема, полученных из тетраэтоксисилана различных производителей, нами были продолжены исследования по изучению факторов, влияющих на размеры формирующихся частиц.

Для решения этой задачи образцы надмолекулярных структур, полученных из ТЭОС различных производителей, были исследованы методом ICP-MS на содержание в них элементов-примесей. Показано, что содержание элементов в исходном ТЭОС коррелирует с отклонениями размеров формирующихся частиц кремнезема. Проведенные эксперименты по синтезу сферических частиц с введением добавок ряда определенных ранее элементов подтверждают полученную зависимость. Более того, обнаружено, что наличие в системе некоторых элементов-примесей повышает монодисперсность размеров формирующихся частиц кремнезема, что является принципиально важным шагом в решении проблемы получения частиц кремнезема заданного размера с высокой воспроизводимостью результатов. Полученные результаты являются важными для понимания особенностей формирования надмолекулярных структур кремнезема в природе.

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

## Preparation of tetraethoxysilane for the production of monodisperse spherical silica particles. Part 3. Influence of impurity elements

D. V. Kamashev

Institute of Geology, Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russia

Nanostructured 3D matrices based on monodisperse spherical silica particles are currently of considerable interest due to the prospects for their widespread use in the synthesis of new nanocomposite materials. At the same time, one of the main problems hindering their large-scale synthesis is associated with the unstable behavior of tetraethoxysilane (TEOS) during its hydrolysis and, as a result, poor reproducibility of the sizes of the formed silica particles under given conditions. In this work, based on the study of the elemental composition of impurities in silica opal matrices obtained from tetraethoxysilane from various manufacturers, we continued to study factors affecting the size of the formed particles.

To solve this problem, samples of supramolecular structures obtained from TEOS from various manufacturers were examined by the ICP-MS method for the content of impurity elements in them. It is shown that the content of elements in the initial TEOS correlates with deviations in the size of the formed silica particles. The experiments carried out on the synthesis of spherical particles with the introduction of additives of a number of previously defined elements confirm the obtained dependence. Moreover, it was found that the presence of certain impurity elements in the system increased the monodispersity of the sizes of the formed silica particles, which was a fundamentally important step to solve the problem of obtaining silica particles of a given size with high reproducibility of results. The obtained results are important for understanding the features of the formation of supramolecular structures of silica in nature.

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

### Введение

Как уже отмечалось нами ранее (Камашев, 2022, 2023), получение структурированного в трехмерном пространстве вещества на наноуровне является одной из актуальных задач современной микро- и нанотехнологии, не в последнюю очередь благодаря потенци-

ально возможному широкому применению таких материалов в электронике (Norris et al., 2004; Painter et al., 1999), оптических системах (Ioannopoulos et al., 2008; Venditti et al., 2010), фотонике (Pan et al., 1997; Vynck et al., 2006), катализе (Marlow et al., 2009), а также при создании новых нанокompозитных материа-

**Для цитирования:** Камашев Д. В. Подготовка тетраэтоксисилана для получения монодисперсных сферических частиц кремнезема. Часть 3. Влияние элементов-примесей // Вестник геонаук. 2024. 11 (359). С. 41–51. DOI: 10.19110/geov.2024.11.4

**For citation:** Kamashev D. V. Preparation of tetraethoxysilane for the production of monodisperse spherical silica particles. Part 3. Influence of impurity elements. Vestnik of Geosciences, 2024, 11 (359), pp. 42–51, doi: 10.19110/geov.2024.11.4



лов на их основе (Кувшинова и др., 2008; Ивичева и др., 2009).

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

В отношении 3D-микро- и наноструктур ситуация значительно более сложная. Послойное применение литографических и голографических методов для создания многослойных (3D) наноструктур по-прежнему возможно, однако сложность и дороговизна подобных установок значительно растут с увеличением необходимого количества слоев. В этом отношении, как и в случае 2D-структур, методы получения надмолекулярных матриц на основе плотно упакованных сферических частиц кремнезема заданного размера (в интервале 100–800 нм) являются одними из наиболее доступных (Сердобинцева, Калинин, 2000). Разработанные во второй половине XX века для синтеза искусственных аналогов благородного опала (Stober et al., 1968), в настоящее время они находят широкое применение для создания на их основе матриц с микро- и наноразмерной 3D-структурой (Самойлович, 2004). Отдельно стоит отметить возможность создания оптических фотонных кристаллов на их основе. Наличие запрещенных зон в области длины волны видимого света открывает широкие возможности по его управлению и контролю (Kim et al., 2009; Nair et al., 2012; Amri et al., 2016). Таким образом, в настоящее время существует значительный запрос на технологию синтеза надмолекулярных 3D-структур, обладающих высоким пространственным совершенством упаковки монодисперсных сферических частиц кремнезема в широком интервале их размеров.

В настоящее время основным для получения монодисперсных сферических частиц кремнезема является метод, основанный на гидролизе тетраэтоксисилана в органическом растворителе в присутствии аммиака в качестве катализирующего и стабилизирующего агента (Stober et al., 1968). За прошедшее время метод был значительно модернизирован, повысилась степень монодисперсности, а также интервал возможных размеров получаемых частиц. Тем не менее одна проблема до сих пор остается не решенной окончательно, и связана она с нестабильностью поведения тетраэтоксисилана (ТЭОС). Для решения этой задачи наряду с использованием тетраэтоксисилана различной степени чистоты («х.ч.», «ос.ч.», «ч.д.а») в настоящее время применяется ряд методов отщипки (подготовки) ТЭОС: методика Рябенко с соавторами (Рябенко и др., 1977), подготовка предварительным гидролизом (Stober et al., 1968), фракционная перегонка исходного ТЭОС, обработка ТЭОС аргонном (Маслов и др., 2022), а также комбинации этих методов; однако все они не дают стабильные во времени результаты. Все это в зна-

чительной степени усложняет такой на первый взгляд простой синтез частиц кремнезема и получение надмолекулярно упорядоченных структур на их основе.

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

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

### Постановка задачи

В предыдущих частях исследований, посвященных подготовке ТЭОС к реакции синтеза монодисперсных частиц (Камашев, 2022, 2023) нами был предложен ряд решений, позволяющих значительно повысить воспроизводимость размеров частиц кремнезема, образующихся при заданных условиях синтеза.

Первое решение (Камашев, 2022) было связано с обнаруженным влиянием твердофазных примесей на размеры формирующихся в процессе гидролиза ТЭОС частиц кремнезема. Эксперименты, проведенные на различных образцах исходного тетраэтоксисилана при равных условиях, показали значительное содержание твердофазных примесей как в исходном перегнанном этаноле, так и образцах ТЭОС различных производителей. Сформировавшиеся при этом частицы кремнезема, несмотря на их синтез в одинаковых условиях, ожидаемо имели значительные отклонения по размерам (радиус полученных частиц колебался в интервале от 100 до 300 нм). В качестве решения нами была предложена ультрафильтрация исходных этанола и ТЭОС через тефлоновые мембраны с диаметром пор 50 нм. При этом наряду со снижением интенсивности светорассеяния исходных компонентов было отмече-

но значительное снижение отклонений размеров полученных сферических частиц кремнезема (разброс сократился до интервала 100–140 нм), а также повышение степени их монодисперсности. Основной причиной, по нашему мнению, стало наличие различного рода твердофазных примесей как в самом исходном ТЭОС (частицы состава  $\text{SiO}_2$ ), так и в используемом этаноле (фазы, содержащие в своем составе Fe, Ca, Mg, Si, реже Al, Zn, Na, Ti, K).

Второе решение (Камашев, 2023) было связано с исследованием влияния на размеры частиц кремнезема примесей, составляющих с исходным тетраэтоксисиланом гомогенные растворы. Методами ИК-Фурье и рамановской спектроскопии, а также газовой хромато-масс-спектрометрии нами было показано, что наличие в исходном ТЭОС ди- и трисилоксанов не оказывает значительного влияния на воспроизводимость размеров образующихся частиц кремнезема, как и незначительное содержание метокси- ( $-\text{OCH}_3$ )-групп. В этом случае происходит лишь значительное увеличение скорости их образования. В то же время присутствие метильных ( $-\text{CH}_3$ ) или этильных ( $-\text{C}_2\text{H}_5$ ) групп в исходном ТЭОС влияет на гидролиз исходного силана, приводя к возможности обрыва цепи полимеризации и, как следствие, к отклонению размеров образующихся частиц кремнезема. Зафиксированные в значительной части образцов ТЭОС следы этанола также не оказывают влияния на процесс его гидролиза и конденсации. В связи с этим для повышения воспроизводимости размеров формирующихся частиц кремнезема при заданных условиях синтеза было рекомендовано обращать особое внимание на наличие в исходном ТЭОС метильных ( $-\text{CH}_3$ ) или этильных ( $-\text{C}_2\text{H}_5$ ) групп.

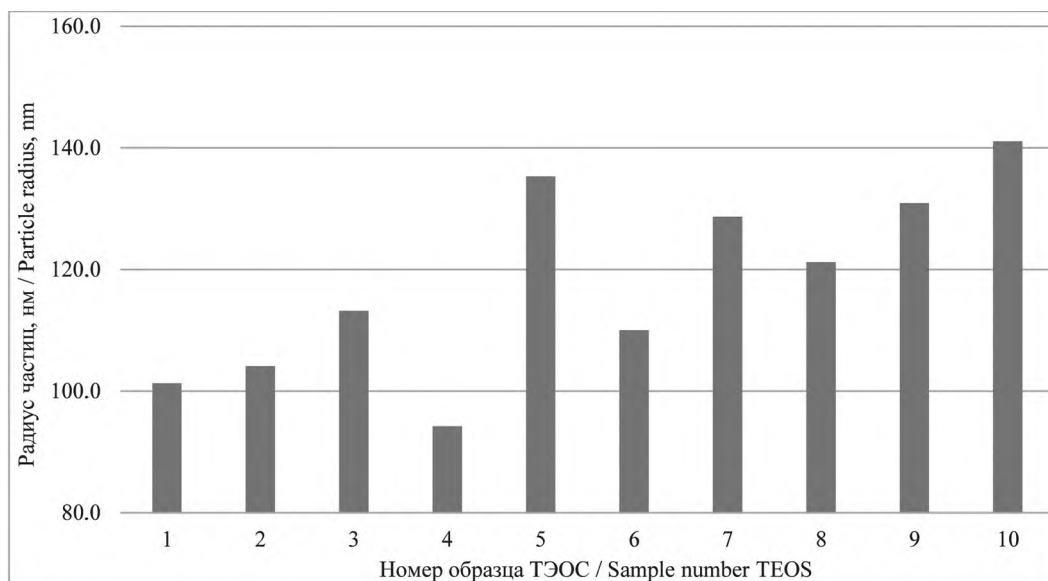
Однако, как нами было отмечено ранее, несмотря на то, что предложенные решения позволили значительно повысить воспроизводимость размеров формирующихся частиц кремнезема при заданных условиях, оставались незначительные колебания формирующихся размеров частиц, причина которых не была определена.

В данной работе продолжены исследования по выявлению факторов, влияющих на размеры формирующихся в результате гидролиза ТЭОС частиц кремнезема и их воспроизводимость при заданных условиях. С этой целью образцы надмолекулярных структур, полученных из ТЭОС различных производителей, были исследованы методом ICP-MS на содержание в них элементов-примесей. Обнаружено, что общее содержание элементов в исходном ТЭОС коррелирует с отклонениями размеров формирующихся частиц кремнезема. Проведенные эксперименты по синтезу сферических частиц с введением добавок ряда определенных ранее элементов подтвердили полученную зависимость. Более того, обнаружено, что наличие в системе некоторых элементов-примесей повышает как воспроизводимость, так и монодисперсность размеров формирующихся частиц кремнезема.

### Условия проведения эксперимента и методы исследования

Монодисперсные сферические частицы кремнезема были получены нами по методике Стобера — Финка (Stober et al., 1968), основанной на гидролизе тетраэтоксисилана в органическом растворителе (в нашем случае — этаноле) в присутствии аммиака в качестве катализатора и стабилизатора реакции. С целью выявления влияния элементов-примесей на размеры формирующихся частиц кремнезема и их воспроизводимость нами был произведен ряд экспериментов по синтезу монодисперсных частиц кремнезема при заданных условиях с использованием ТЭОС различных производителей (табл. 1) и, как следствие, имеющих отличные друг от друга содержания как основного вещества, так и содержащихся в нем элементов-примесей.

Размеры полученных частиц кремнезема определены на спектрометре динамического светорассеяния Photocor Complex и представлены на рисунке 1. При этом для всех образцов ТЭОС и исходного этанола бы-



**Рис. 1.** Размеры сферических частиц кремнезема, полученные из ТЭОС различных производителей (в соответствии с табл. 1) и прошедших процедуру ультрафильтрации (Камашев, 2022) при одинаковых условиях синтеза

**Fig. 1.** Sizes of spherical silica particles obtained from TEOS from various manufacturers (in accordance with Table 1) and undergoing an ultrafiltration procedure (Kamashev, 2022) under the same synthesis conditions



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

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

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

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

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

ла использована предложенная нами (Камашев, 2022) процедура ультрафильтрации. Видно, что несмотря на проведенные работы по подготовке исходных компонентов и одинаковые условия синтеза, размеры частиц кремнезема, пусть и незначительно, но изменяются в определенных пределах. Характер полученной зависимости стабильно воспроизводится, что свидетельствует о наличии системной причины.

#### Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

Для выявления возможных причин отклонения размеров частиц кремнезема, формирующихся из различных образцов ТЭОС при одинаковых условиях, нами было исследовано содержание элементов-примесей в полученных опаловых матрицах с использованием масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой Agilent 7700х (ICP-MS, оператор Г. В. Игнатьев). С этой целью полученные суспензии были определенным образом предварительно высушены, а затем переведены в растворимую форму согласно методике (Игнатьев, Кузьмин,

Туленкова, 2019). Полученные результаты по определению общего содержания элементов в системе (частицы SiO<sub>2</sub> — C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH — NH<sub>4</sub>OH — H<sub>2</sub>O) приведены в таблице 2. С учетом того что для получения частиц кремнезема использовался один и тот же этанол и водный раствор аммиака, а менялся лишь тетраэтоксисилан, мы предполагаем, что все полученные различия по содержанию элементов связаны непосредственно с ним.

Остальные элементы содержатся в количествах ниже предела обнаружения. Для более точного анализа полученных данных мы разделили все элементы-примеси по их содержанию на три группы. 1 группа: Ce, Rb, Ag, Cd, Ga, содержание которых составляет не более 0.045 г/м<sup>3</sup>, 2 группа: Zr, Mg, P, Ti, Cr, Zn, Ge, их значения находятся в интервале от 0.045 до 1.5 г/м<sup>3</sup>, и 3 группа: Al, V, Pb, B, Cu, Ba, Fe, K, чье содержание доходит до 26 г/м<sup>3</sup>. Анализируя характер зависимости содержания выявленных элементов в различных образцах ТЭОС и полученных из них размеров частиц кремнезема, можно обнаружить определенную корреляцию для некоторых из них, а именно Ga, Ge, V и K (рис. 2). При этом необходимо

**Таблица 2.** Содержание элементов-примесей в системе  $C_2H_5OH-NH_4OH-H_2O-SiO_2$ , определенное методом ICP-MS**Table 2.** The content of impurity elements in the system  $C_2H_5OH-NH_4OH-H_2O-SiO_2$  determined by ICP-MS

| Элемент<br>Element | Содержание, г/м <sup>3</sup> / Content, g/m <sup>3</sup> |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 | Предел<br>обнаружения<br>Limit<br>of detection |
|--------------------|----------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------------------------------|
|                    | 1                                                        | 2               | 3               | 4               | 5               | 6               | 7               | 8               | 9               | 10              |                                                |
| B                  | 1.11 ± 0.05                                              | 0.91 ± 0.05     | 1.50 ± 0.07     | 1.95 ± 0.08     | 0.69 ± 0.01     | 1.80 ± 0.07     | –               | –               | 3.0 ± 0.1       | 1.65 ± 0.07     | 0.015                                          |
| Mg                 | 0.40 ± 0.04                                              | 0.30 ± 0.03     | 0.15 ± 0.02     | 0.37 ± 0.03     | 0.71 ± 0.04     | 0.37 ± 0.03     | 0.34 ± 0.03     | 0.42 ± 0.04     | 0.85 ± 0.05     | 0.54 ± 0.04     | 0.0045                                         |
| Al                 | 0.052 ± 0.003                                            | 1.06 ± 0.05     | 1.8 ± 0.1       | 1.02 ± 0.05     | 0.27 ± 0.03     | 0.016 ± 0.003   | 0.40 ± 0.04     | 0.37 ± 0.03     | 0.51 ± 0.04     | 0.112 ± 0.003   | 0.0045                                         |
| P                  | –                                                        | –               | –               | –               | –               | 0.19 ± 0.03     | –               | 0.43 ± 0.03     | 1.833 ± 0.03    | 1.10 ± 0.04     | 0.075                                          |
| K                  | 10.9 ± 0.6                                               | 12.0 ± 0.5      | 21.1 ± 0.4      | 18.6 ± 0.4      | 25.2 ± 0.4      | 18.3 ± 0.4      | 22.2 ± 0.5      | 18.1 ± 0.4      | 21.0 ± 0.4      | 21.2 ± 0.4      | 0.3                                            |
| Ti                 | –                                                        | –               | –               | –               | 1.30 ± 0.06     | –               | 0.17 ± 0.03     | –               | –               | –               | 0.0012                                         |
| V                  | 1.38 ± 0.06                                              | 0.85 ± 0.05     | 1.32 ± 0.06     | 1.38 ± 0.06     | 2.10 ± 0.08     | 0.85 ± 0.05     | 1.30 ± 0.06     | 0.88 ± 0.05     | 0.93 ± 0.05     | 1.11 ± 0.05     | 0.0006                                         |
| Cr                 | 0.39 ± 0.04                                              | 0.112 ± 0.003   | –               | 0.63 ± 0.04     | 0.25 ± 0.03     | 0.31 ± 0.03     | –               | 0.22 ± 0.03     | –               | 0.16 ± 0.03     | 0.0045                                         |
| Fe                 | 7.9 ± 0.1                                                | 9.0 ± 0.3       | 1.12 ± 0.01     | –               | 7.9 ± 0.1       | –               | 0.39 ± 0.03     | 0.015 ± 0.002   | –               | 10.8 ± 0.1      | 0.15                                           |
| Cu                 | 0.150 ± 0.003                                            | 0.088 ± 0.003   | –               | –               | 0.362 ± 0.003   | –               | –               | 3.1 ± 0.1       | –               | 0.270 ± 0.003   | 0.0012                                         |
| Zn                 | 0.780 ± 0.005                                            | 0.312 ± 0.003   | 0.242 ± 0.003   | 0.097 ± 0.003   | 0.087 ± 0.003   | 0.058 ± 0.003   | 0.19 ± 0.02     | 0.25 ± 0.01     | 0.79 ± 0.02     | 0.72 ± 0.02     | 0.0012                                         |
| Ga                 | 0.0144 ± 0.0001                                          | 0.0136 ± 0.0001 | 0.016 ± 0.002   | 0.018 ± 0.002   | 0.030 ± 0.003   | 0.016 ± 0.002   | 0.024 ± 0.002   | 0.0105 ± 0.0002 | 0.016 ± 0.002   | 0.019 ± 0.002   | 0.000045                                       |
| Ge                 | 0.43 ± 0.01                                              | 0.27 ± 0.01     | 0.55 ± 0.01     | 0.52 ± 0.01     | 0.81 ± 0.01     | 0.39 ± 0.01     | 0.54 ± 0.01     | 0.39 ± 0.01     | 0.34 ± 0.01     | 0.45 ± 0.01     | 0.0006                                         |
| Rb                 | 0.0051 ± 0.0003                                          | 0.036 ± 0.003   | 0.0118 ± 0.0003 | 0.0048 ± 0.0003 | 0.0042 ± 0.0003 | 0.0051 ± 0.0003 | 0.0065 ± 0.0003 | 0.0028 ± 0.0003 | 0.0088 ± 0.0003 | 0.0022 ± 0.0002 | 0.00003                                        |
| Zr                 | 0.0042 ± 0.0002                                          | 0.0144 ± 0.0002 | 0.021 ± 0.002   | 0.0069 ± 0.0002 | 0.025 ± 0.002   | 0.0039 ± 0.0002 | 0.0072 ± 0.0002 | –               | 0.16 ± 0.01     | 0.0103 ± 0.0002 | 0.000015                                       |
| Ag                 | 0.021 ± 0.002                                            | 0.042 ± 0.002   | 0.025 ± 0.002   | 0.015 ± 0.001   | 0.028 ± 0.002   | 0.028 ± 0.002   | 0.016 ± 0.001   | 0.0145 ± 0.0002 | 0.031 ± 0.002   | 0.030 ± 0.002   | 0.000015                                       |
| Cd                 | 0.024 ± 0.002                                            | 0.018 ± 0.002   | 0.024 ± 0.002   | 0.030 ± 0.002   | –               | –               | –               | –               | –               | 0.024 ± 0.002   | 0.000075                                       |
| Ba                 | 0.09 ± 0.01                                              | –               | 0.37 ± 0.02     | 0.46 ± 0.02     | 1.77 ± 0.15     | –               | 1.21 ± 0.04     | –               | –               | 0.54 ± 0.02     | 0.0015                                         |
| Ce                 | 0.0024 ± 0.0003                                          | 0.0081 ± 0.0007 | 0.0031 ± 0.0007 | 0.0033 ± 0.0007 | 0.0028 ± 0.0007 | 0.0012 ± 0.0001 | –               | 0.0027 ± 0.0002 | 0.0031 ± 0.0003 | –               | 0.00014                                        |
| Pb                 | 0.091 ± 0.001                                            | 0.78 ± 0.03     | 0.19 ± 0.01     | 1.8 ± 0.1       | 2.1 ± 0.1       | 0.66 ± 0.02     | 0.51 ± 0.02     | 0.81 ± 0.03     | 0.79 ± 0.03     | 0.51 ± 0.02     | 0.003                                          |
| Сумма<br>Result    | 23.9                                                     | 25.8            | 28.4            | 26.3            | 44.0            | 22.7            | 27.6            | 24.00           | 29.8            | 39.0            |                                                |

*Примечание:* Прочерк соответствует содержанию элемента ниже предела его обнаружения. Погрешность определений соответствует нормам погрешности при определении химического состава по III категории точности (рядовой химический анализ). ОСТ 41-08-214-04.

*Note:* The dash corresponds to the content of the element below its limit of detection. The error of determinations corresponds to the error standards for determining chemical composition according to accuracy category III (routine chemical analysis). OST 41-08-214-04.

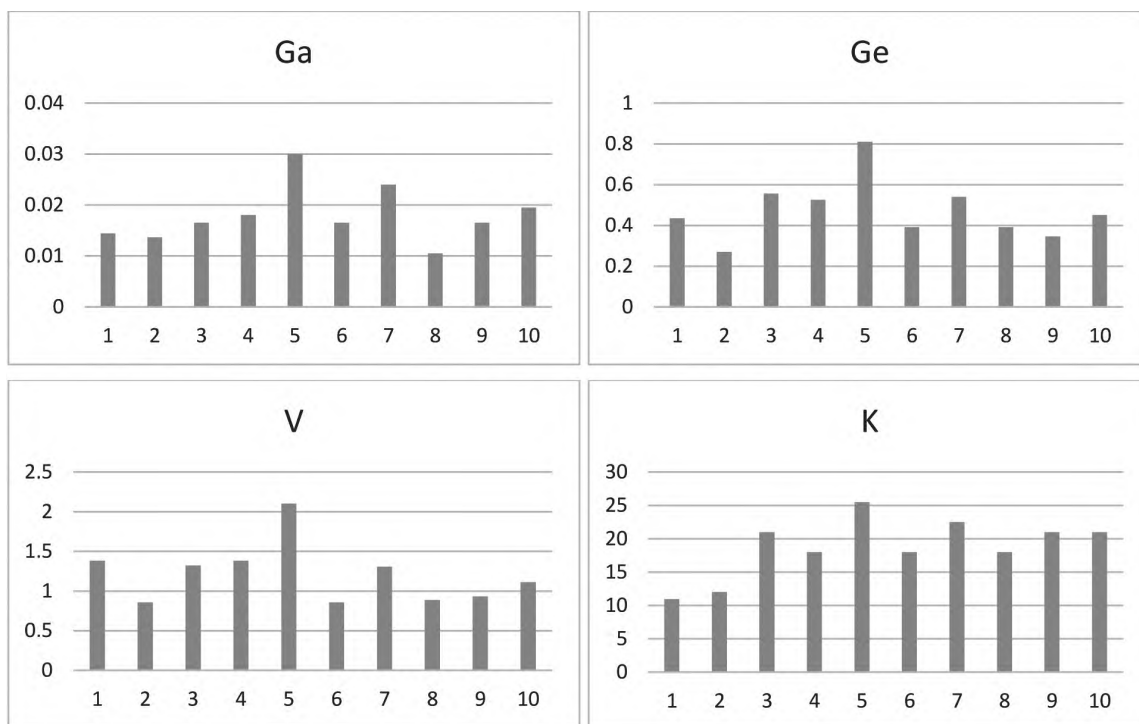


отметить, что содержание данных элементов позволяет отнести их ко всем трем вышеперечисленным группам.

В то же время сравнение размеров частиц, образующихся из определенного ТЭОС (рис. 1), с общим

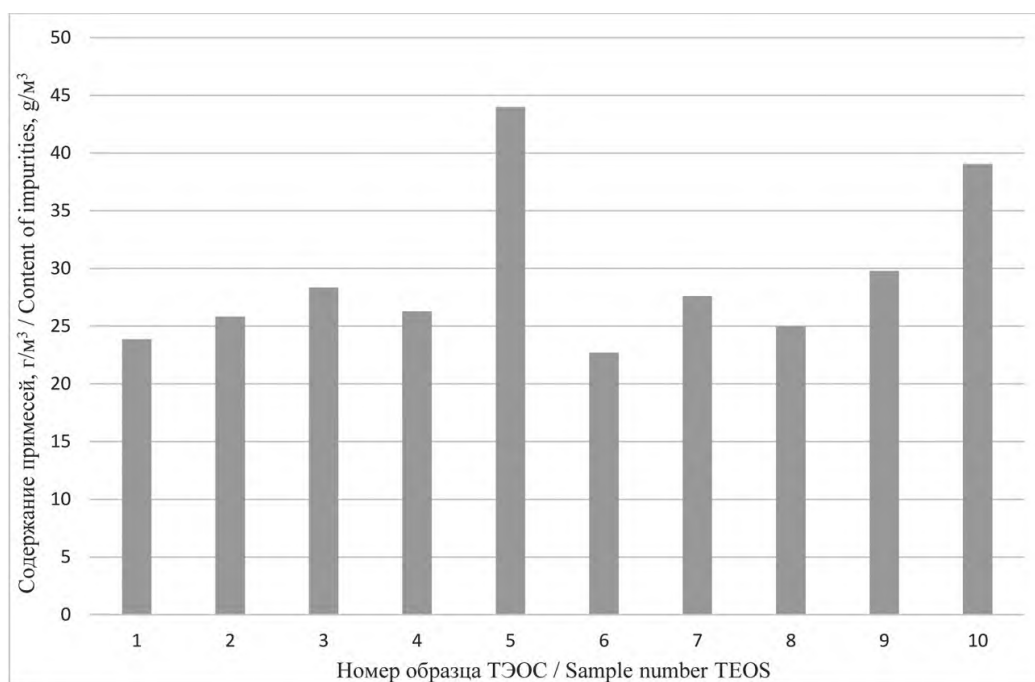
содержанием элементов примесей в нем (рис. 3) показывает нам наиболее полное соответствие.

Таким образом, не вызывает сомнений тот факт, что наблюдаемое изначально после проведения ультрафильтрации исходных компонентов остаточное



**Рис. 2.** Содержание элементов-примесей Ga, Ge, V, K (г/м³) для системы  $C_2H_5OH-NH_4OH-H_2O-SiO_2$  с использованием тетраэтоксисилана различных производителей (в соответствии с табл. 1) (ось X)

**Fig. 2.** Content of impurity elements Ga, Ge, V, K (g/m³) for the system  $C_2H_5OH-NH_4OH-H_2O-SiO_2$  using tetraethoxysilane from various manufacturers (in accordance with Table 1) (axis X)



**Рис. 3.** Общее содержание элементов-примесей (г/м³) для системы  $C_2H_5OH-NH_4OH-H_2O-SiO_2$  с использованием тетраэтоксисилана различных производителей (в соответствии с табл. 1)

**Fig. 3.** The total content of impurity elements (g/m³) for the system  $C_2H_5OH-NH_4OH-H_2O-SiO_2$  using tetraethoxysilane from various manufacturers (in accordance with Table 1)

незначительное отклонение размеров образующихся частиц кремнезема с применением ТЭОС различных производителей при одинаковых условиях напрямую связано с содержанием в нем элементов-примесей. При увеличении общего содержания примесей при прочих равных размеры формирующихся частиц кремнезема также увеличиваются. При этом стоит отметить тот факт, что содержание некоторых примесей, таких как Ga, Ge, V и K, также в полной мере удовлетворяет данной зависимости. В то же время содержание остальных примесей, хотя и оказывает влияние на размеры образующихся частиц кремнезема, но не укладывается в рамки определенных зависимостей.

#### Синтез МСЧК с добавками элементов-примесей

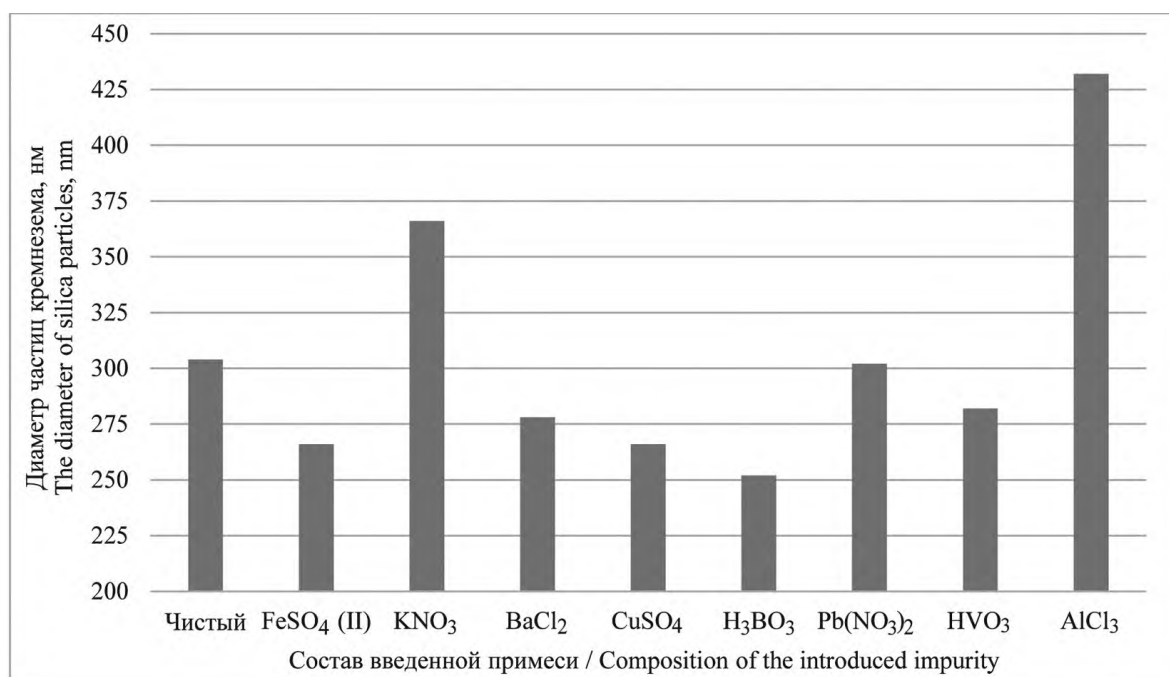
Для подтверждения факта обнаруженной нами зависимости размеров частиц кремнезема от содержания в них элементов-примесей нами был проведен ряд экспериментов по синтезу частиц кремнезема с введенными добавками интересующих нас элементов.

Наибольшее содержание примесей в исходных ТЭОС различных производителей (табл. 1) — от 1 до 30 ppm — было определено в виде следующего ряда элементов (в порядке увеличения): Al, V, Pb, B, Cu, Ba, K, Fe. Для определения (подтверждения) их влияния на размеры формирующихся частиц кремнезема нами были проведены эксперименты по синтезу частиц с добавками этих элементов в ТЭОС в сравнении с исходным (чистым) тетраэтоксисилоаном. Для этого в качестве исходного «эталоны» был выбран ТЭОС № 8 производства фирмы Acros как один из наиболее чистых с точки зрения присутствия посторонних эле-

ментов (менее 26 г/м<sup>3</sup>) и как продукт полимеризации ТЭОС (по данным хромато-масс-спектрометрии содержание ТЭОС 100 %, метильные и этильные группы отсутствуют (Камашев, 2023)). Исходные ТЭОС и этанол также были отфильтрованы через фторопластовые мембраны с диаметром пор 50 нм для исключения влияния посторонних факторов, связанных с твердофазными примесями.

В качестве источника примесей, содержащих интересующие нас элементы, были выбраны следующие соединения:  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HVO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{FeSO}_4$ , на основании которых были приготовлены растворы в этаноле. С этой целью навески данных соединений массой 0.2 г были растворены в 10 мл этанола, после чего из полученных растворов отбиралось 100 мкл, которые использовались в синтезе частиц кремнезема с общим объемом раствора 100 мл. Таким образом, концентрация соединения (при учете его полного растворения) составляла не более 40 г/м<sup>3</sup>, что сопоставимо с фиксируемым количеством элементов-примесей в исследованных образцах ТЭОС. Все эксперименты по синтезу частиц с добавками проведены на качественном уровне. Расчеты по количеству введенных элементов-примесей носят приблизительный характер.

Размеры полученных монодисперсных сферических частиц кремнезема в зависимости от введенных добавок в сравнении с чистым ТЭОС при одинаковых условиях синтеза представлены на рисунке 4. Анализ полученных данных показывает, что в случае введения ионов K и Al в виде  $\text{KNO}_3$  и  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  образующиеся размеры частиц значительно выше тех, которые получены без применения добавок. Также необходимо отметить, что стандартное отклонение значений определенных размеров в этих случаях тоже



**Рис. 4.** Зависимость размеров сформировавшихся в результате гидролиза монодисперсных сферических частиц кремнезема от типа введенной в исходный этиловый спирт примеси в сравнении с синтезом, проведенным без добавок

**Fig. 4.** Dependence of the sizes, formed as a result of hydrolysis of monodisperse spherical silica particles, on the type of impurity, introduced into the original ethyl alcohol, in comparison with the synthesis carried out without additives



значительно выше (табл. 3). Наоборот, в случае введения ионов V, Pb, B, Cu, Ba, Fe в виде  $\text{HVO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeSO}_4$  мы имеем размеры частиц несколько меньше, чем в случае синтеза без добавок. При этом полученные нами значения стандартного отклонения размеров этих частиц значительно ниже (табл. 3), чем у частиц, полученных без применения добавок, что свидетельствует о более высокой степени монодисперсности полученных частиц. После формирования надмолекулярных структур из полученных частиц кремнезема этот факт подтверждается визуально. Структуры, сформированные с добавками данных элементов, обладают более яркой иризациями.

Для проверки факта вхождения введенных нами элементов-примесей в структуру образовавшихся сфе-

рических частиц, все они были исследованы на их содержание методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS Agilent 7700x, оператор Г. В. Игнатьев). Полученные данные в сравнении со сферическими частицами, полученными без применения добавок, представлены в таблице 4. Видно, что в той или иной степени все элементы вошли в структуру частиц кремнезема и сформировавшихся на их основе надмолекулярных матриц, что подтверждает факт их влияния на размеры, монодисперсность частиц и, как следствие, воспроизводимость результатов синтеза.

Таким образом, наличие элементов-примесей в исходном ТЭОС влияет на воспроизводимость и размеры формирующихся на его основе частиц кремнезема.

**Таблица 3.** Значения размеров сферических частиц кремнезема и их стандартные отклонения, полученные при введении соответствующих добавок

**Table 3.** Size values of spherical silica particles and their standard deviations obtained by introducing appropriate additives

| Добавка в этанол<br>Addition to ethanol         | –     | $\text{FeSO}_4$<br>(II) | $\text{KNO}_3$ | $\text{BaCl}_2$ | $\text{CuSO}_4$ | $\text{H}_3\text{BO}_3$ | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | $\text{HVO}_3$ | $\text{AlCl}_3$ |
|-------------------------------------------------|-------|-------------------------|----------------|-----------------|-----------------|-------------------------|----------------------------|----------------|-----------------|
| Диаметр частиц, нм<br>Diameter of particles, nm | 304   | 266                     | 366            | 278             | 266             | 252                     | 302                        | 282            | 432             |
| Стандартное отклонение<br>Standard deviation    | 3.904 | 2.338                   | 6.631          | 3.745           | 2.829           | 3.762                   | 2.326                      | 3.709          | 6.733           |

**Таблица 4.** Содержание элементов в полученной опаловой матрице, определенное методом ICP-MS, как для «чистого» синтеза, так и для синтеза с добавкой ряда элементов. Данные представлены для ТЭОС № 8 (в соответствии с табл. 1)

**Table 4.** The content of elements in the resulting opal matrix is determined by the ICP-MS method for "pure" synthesis and synthesis with the addition of elements. The data are presented for TEOS No. 8 (in accordance with Table 1)

| Элемент<br>Elements                         |                                  | Содержание примесей, г/м <sup>3</sup> / Content of impurities, g/m <sup>3</sup> |                 |                |               |                 |                     |                 |               |
|---------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------|---------------|-----------------|---------------------|-----------------|---------------|
|                                             |                                  | Fe                                                                              | K               | Ba             | Cu            | B               | Pb                  | V               | Al            |
| Введенный компонент<br>Introduced component | Без добавок<br>Without additives | –                                                                               | –               | –              | –             | $4.6 \pm 0.4$   | –                   | $2.2 \pm 0.2$   | –             |
|                                             | $\text{FeSO}_4$ (II)             | $58.0 \pm 2.2$                                                                  | –               | –              | –             | $7.0 \pm 0.4$   | $0.0030 \pm 0.0004$ | $2.2 \pm 0.2$   | –             |
|                                             | $\text{KNO}_3$                   | $7.6 \pm 0.6$                                                                   | $320 \pm 32$    | –              | –             | $9.6 \pm 0.6$   | –                   | $2.2 \pm 0.2$   | –             |
|                                             | $\text{BaCl}_2$                  | –                                                                               | –               | $68.0 \pm 2.6$ | –             | $9.4 \pm 0.6$   | –                   | $0.66 \pm 0.04$ | –             |
|                                             | $\text{CuSO}_4$                  | –                                                                               | –               | –              | $6.4 \pm 0.2$ | $6.8 \pm 0.4$   | –                   | $3.0 \pm 0.2$   | –             |
|                                             | $\text{H}_3\text{BO}_3$          | –                                                                               | –               | –              | –             | $30.0 \pm 1.2$  | –                   | $2.0 \pm 0.2$   | –             |
|                                             | $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$       | –                                                                               | $55.2 \pm 2.8$  | –              | –             | $4.4 \pm 0.2$   | $96.8 \pm 3.6$      | $1.2 \pm 0.1$   | –             |
|                                             | $\text{HVO}_3$                   | –                                                                               | $1.50 \pm 0.04$ | –              | –             | $0.46 \pm 0.06$ | –                   | $8.0 \pm 0.4$   | –             |
|                                             | $\text{AlCl}_3$                  | –                                                                               | $10.8 \pm 0.8$  | –              | –             | $5.0 \pm 0.2$   | $0.166 \pm 0.004$   | $0.16 \pm 0.02$ | $1604 \pm 34$ |

**Примечание:** Прочерк соответствует содержанию элемента ниже предела его обнаружения. Погрешность определения соответствует нормам погрешности при определении химического состава по III категории точности (рядовой химический анализ). ОСТ 41-08-214-04.

**Note:** The dash corresponds to the content of the element below its limit of detection. The error of determinations corresponds to the error standards for determining chemical composition according to accuracy category III (routine chemical analysis). OST 41-08-214-04.

Увеличение общего содержания примесей в целом приводит к увеличению размеров образующихся частиц и снижению их монодисперсности, что наблюдается для таких элементов-примесей, как K и Al (в виде:  $\text{KNO}_3$  и  $\text{AlCl}_3$ ). Необходимо также отметить, что полученные значения данных элементов, определенные методом ICP-MS в опаловой матрице, значительно превышают расчетные ( $\sim 40 \text{ г/м}^3$ ) (табл. 4), что свидетельствует о процессе значительного концентрирования данных элементов в формирующейся надмолекулярной структуре, приводя к наблюдаемым отклонениям.

В то же время наличие ряда некоторых элементов, наоборот, приводит к снижению образующихся размеров частиц кремнезема и повышению их монодисперсности. Такая ситуация наблюдается для Fe, Ba, Cu, B, Pb и V, представленных в виде  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{HVO}_3$ . По нашему мнению, это связано с их влиянием на процесс гидролиза и последующей конденсацией исходного ТЭОС и, как следствие, увеличением центров начала полимеризации. Подобное увеличение наряду с уменьшением конечных размеров, должно приводить к стабилизации получаемых результатов, что и наблюдается на практике.

## Заключение

В предыдущих частях работы по изучению подготовки тетраэтоксисилана к реакции гидролиза для получения воспроизводимых результатов по синтезу монодисперсных сферических частиц кремнезема (Камашев, 2022, 2023) нами было показано, что нужно в первую очередь обратить внимание на содержание твердых примесей в исходном ТЭОС, при необходимости проводя процедуру его ультрафильтрации, а также определение содержания в нем метильных ( $-\text{CH}_3$ ) или этильных ( $-\text{C}_2\text{H}_5$ ) групп. При их наличии необходимо искать методы для исключения, а при невозможности — замены исходного ТЭОС. В то же время присутствием примесей метоксильных ( $-\text{OCH}_3$ ) групп, а также содержанием ди- и трисилоксанов, а также этанола можно пренебречь. При этом отмечалось, что даже при соблюдении данных условий подготовки ТЭОС образующиеся при этом частицы кремнезема имеют незначительные отклонения по размерам.

В данной работе в результате проведенных исследований по влиянию элементов-примесей в исходном ТЭОС на размеры образующихся частиц кремнезема и, как следствие, их воспроизводимость нами было показано, что наблюдаемые отклонения в размерах частиц полностью коррелируют с общим количеством содержащихся в нем примесей. Увеличение примесей в целом приводит к увеличению размеров образующихся частиц и снижению их монодисперсности вследствие концентрирования в опаловой матрице. Такая ситуация реализуется в случае наличия примесей K и Al. Наряду с этим было обнаружено, что некоторые элементы-примеси, такие как Fe, Ba, Cu, B, Pb и V, наоборот, приводят к незначительному снижению образующихся размеров частиц кремнезема и повышению их монодисперсности. Таким образом, эти добавки можно использовать для повышения воспроизводимости в синтезе МСЧК.

Выполнение предложенных нами ранее решений, связанных с проведением ультрафильтрации ис-

ходных компонентов, а также контролем за отсутствием в исходном ТЭОС метильных и этильных групп наряду с использованием предложенного метода добавок отдельных элементов в совокупности позволяет в значительной мере снять проблему воспроизводимости в синтезе сферических частиц кремнезема, повысить их монодисперсность и, как следствие, качество формирующихся надмолекулярных матриц на их основе.

## Литература / References

- Ивичева С. Н., Каргин Ю. Ф., Ляпина О. А., Юрков Г. Ю., Куцев С. В., Шворнева Л. И. Наночастицы  $\text{TiO}_2$  в опаловой матрице // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 11. С. 1337—1348.
- Ivicheva S. N., Kargin Yu. F., Lyapina O. A., Yurkov G. Yu., Kutsev S. V., and Shvorneva L. I.  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in an opal matrix. Inorg, 2009, V. 45, No. 11, pp. 1337—1348. (in Russian)
- Игнатьев Г. В., Кузьмин Д. В., Туленкова Н. В. Особенности пробоподготовки горных пород и минералов для определения редких и редкоземельных элементов. Опыт применения ИСП-МС // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Материалы 28-й науч. конф. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2019. С. 52—55.
- Ignatev G. V., Kuzmin D. V., Tulenkova N. V. Features of sample preparation of rocks and minerals for the determination of rare and rare earth elements. Experience with ICP-MS. Structure, substance, history of the lithosphere of the Timan-Northern Urals segment: Proceedings of the 28th scientific conference. Syktyvkar: IG Komi SC UB RAS, 2019, pp. 52—55. (in Russian)
- Камашев Д. В. Подготовка тетраэтоксисилана для получения монодисперсных сферических частиц кремнезема. Часть 1. Ультрафильтрация // Вестник геонаук. 2022. № 11. С. 25—34.
- Kamashev D. V. Preparation of tetraethoxysilane to obtain monodisperse spherical silica particles. Part 1. Ultrafiltration. Vestnik of Geosciences, 2022, No. 11, pp. 25—34. (in Russian)
- Камашев Д. В. Подготовка тетраэтоксисилана для получения сферических частиц кремнезема. Часть 2. Примеси и их влияние на размеры формирующихся глобул // Вестник геонаук. 2023. № 6. С. 37—47.
- Kamashev D. V. Preparation of tetraethoxysilane for the production of monodisperse spherical silica particles. Part 2. Impurities and their influence on the size of the forming globules. Vestnik of Geosciences, 2023, No. 6, pp. 37—47. (in Russian)
- Кувшинова Т. Б., Буслаева Е. Ю., Егорышева А. В., Володин В. Д., Скорилов В. М., Кожбахтеев Е. М. Синтез нанокмпозитов на основе опаловой матрицы и халькогенидов висмута // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 12. С. 1441—1445.
- Kuvshinova T. B., Buslaeva E. Yu., Egorysheva A. V., Volodin V. D., Skorikov V. M., Kozhbakhteev E. M. Synthesis of nanocomposites based on opal matrix and bismuth chalcogenides. Inorganic Materials, 2008, V. 44, No. 12, pp. 1441—1445. (in Russian)
- Маслов В. А., Кравцов С. Б., Новиков И. А., Усачев В. А., Федоров П. П., Цветков В. Б., Яроцкая Е. Г. Особенности формирования регулярной опаловой структуры из



- сферических частиц кремнезема в различных коллоидных растворах // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. Т. 24. № 1. С. 69–75.
- Maslov V. A., Kravtsov S. B., Novikov I. A., Usachev V. A., Fedorov P. P., Tsvetkov V. B., Yarotskaya E. G. Features of the formation of a regular opal structure from spherical silica particles in various colloidal solutions. *Condensed media and interphase boundaries*, 2022, V. 24, No. 1, pp. 69–75. (in Russian)
- Рябенко Е. А., Кузнецов А. И., Шалумов Б. З. и др. О распределении примесей между фазами при глубокой очистке тетраэтоксисилана раствором аммиака // ЖПХ. 1977. № 7. С. 1625–1627.
- Ryabenko E. A., Kuznetsov A. I., Shalumov B. Z., et al. On the distribution of impurities between phases during deep purification of tetraethoxysilane with an ammonia solution. *Zh.* 1977, No. 7, pp. 1625–1627. (in Russian)
- Самойлович М. И., Клещева С. М., Белянин А. Ф., Житковский В. Д., Цветков М. Ю. Трехмерные наноконпози́ты на основе упорядоченных упаковок наносфер кремнезема: Ч. III // Микросистемная техника. 2004. № 8. С. 9.
- Samoilovich M. I., Kleshcheva S. M., Belyanin A. F., Zhitkovsky V. D., Tsvetkov M. Yu. Three-dimensional nanocomposites based on ordered packing of silica nanospheres. Part III. *Microsystem Technology*, 2004, No. 8, p. 9. (in Russian)
- Сердобинцева В. В., Калинин Д. В. Кинетика надмолекулярной кристаллизации при образовании структур благородного опала // Геология и геофизика. 2000. Т. 41. № 2. С. 188–193.
- Serdobintseva V. V. and Kalinin D. V. Kinetics of supramolecular crystallization during the formation of noble opal structures. *Geol.* 2000, V. 41, No. 2, pp. 188–193. (in Russian)
- Amri R., Sahel S., Manaa C., Bouaziz L., Gamra D., Lejeune M., Clin M., Zellama K., Bouchriha H. Experimental evidence of the photonic band gap in hybrid one-dimensional photonic crystal based on a mixture of (HMDSO, O<sub>2</sub>) // *Superlattices and Microstructures*. 2016. V. 96. P. 273–281.
- Bellessa J., Rabaste S., Plenet J. C., Dumas J., Mugnier J., Marty O. Eu<sup>3+</sup>-doped microcavities fabricated by sol-gel process // *Applied Physics Letters*. 2001. V. 79. P. 2142–2144.
- Joannopoulos J. D., Winn J. N., Meade R. D. Photonic crystals: molding the flow of light. Second edition. Princeton University Press, Princeton. 2008.
- Kim H., Kim S., Jeong W. C., Yang S. Low-Threshold lasing in 3D dye-doped photonic crystals derived from colloidal self-assemblies // *Chemistry of Materials*. 2009. V. 21. P. 4993–4999.
- Marlow F., Muldarisnur M., Sharifi P., Brinkmann R., Mendi-ve C. Angew Opals: status and prospects // *Angewandte Chemie International Edition*. V. 48, Issue 34. P. 6212–6233.
- Nair R. V., Tiwari A. K., Mujumdar S., Jagatap B. N. Photonic-band-edge-induced lasing in self-assembled dyeactivated photonic crystals // *Physical Review. A* 85. 2012. 023844.
- Norris D. J., Arlinghaus E. G., Meng L. L., Heiny R., Scriven L. E. Opaline photonic crystals: how does self-assembly work? // *Advanced Materials*. 2004. V. 16. P. 1393–1399.
- Painter O., Lee R. K., Scherer A., Yariv A., Brien J. D. O., Dapkus P. D., Kim I. Two-dimensional photonic band-gap defect mode laser // *Science*. 1999. V. 284. P. 1819.
- Pan G., Kesavamoorthy R., Asher S. A. Optically nonlinear Bragg diffracting nanosecond optical switches // *Physical Review Letters*. 1997. V. 78. P. 3860–3863.
- Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // *J. Colloid and Interface Sci.*, 1968. V. 26. P. 62–69.
- Velev O. D., Jede T. A., Lobo R. F., Lenhoff A. M. Porous silica via colloidal crystallization. // *Nature*. 1997. V. 389. No. 6650. P. 447–448.
- Venditti I., Fratoddi I., Palazzesi C., Proposito P., Casalboni M., Cametti C., Battocchio C., Polzonetti G., Russo M. V. Self-assembled nanoparticles of functional copolymers for photonic applications // *Journal of Colloids and Interface Science*. 2010. V. 348. P. 424–430.
- Vynck K., Cassagne D., Centeno E. Superlattice for photonic band gap opening in monolayers of dielectric spheres // *Optics Express*. 2006. V. 14. P. 6668–6674.
- Wendt J. R., Vawter G. A., Gourley P. L., Brennan T. M., Hammons B. E. Nanofabrication of photonic lattice structures in GaAs/AlGaAs // *Journal of Vacuum Science & Technology*. 1993. P. 2637–2640.

Поступила в редакцию / Received 20.09.2024

## Мокрая палеонтология. Итоги минувшего полевого сезона

### Wet fossils: some paleontological finds of the last field season

Brief information on the most interesting of the recent paleontological finds is given. The well-preserved huge shell of the bivalve mollusk *Camptonectes imperialis* and a giant ammonite of the genus *Speetonicerias* were found in the Lower Cretaceous deposits of North Timan. In South Timan, a new locality of vertebrate fossils has been discovered in the Sosnogorsk Formation outcrop. The excavated Late Devonian ichthyofaunal assemblage contains at least one new taxon, a bothriolepidid antiarchan fish. Three plesiosaur vertebrae were collected from the Sysola District by a local resident. The bones may belong to a single individual and come from the middle Middle Jurassic deposits, which are poorly known worldwide for the marine reptile remains. What all of these specimens have in common is that they were found from underwater.

Необычным экспериментом завершился мой прошлогодний полевой сезон. Тогда, в конце сентября 2023 г., в поисках шейных позвонков плезиозавра нами были предприняты попытки обследовать поверхность дна в русле р. Айювы (рис. 1). Напомню, что годом ранее группой сосногорских школьников на берегу этой реки был обнаружен сочлененный скелет юрской морской рептилии (Липатников и др., 2022). Скелет был частично размыв рекой, отчего наиболее сильно пострадал шейный отдел позвоночного столба. Характер речного ложа и особенности залегания костеносного слоя позволяли надеяться на то, что хотя бы некоторые из недостающих скелетных элементов покоятся на дне в непосредственной близости от места находки. Пласт глинистых алевроитов, в котором были найдены кости, отвесно обрывается здесь в глубину на 2.5 м, где резко сменяется ровным и твердым галечным дном. К сожалению, из-за ухудшения прозрачности, обусловленного дождливой погодой, и недостаточности экипировки никаких костей обнаружить под водой тогда не удалось. Однако именно подводными палеонтологическими находками оказался ознаменован нынешний полевой сезон.

Начался он с поездки на Северный Тиман, организованной моим давним товарищем Сергеем Снигиревским, палеоботаником из СПбГУ. Обследованный нами девонский разрез на р. Рассоха-Безмошица, являющийся типовым для трех свит франского яруса, на который мы давно стремились попасть, оказался палеонтологически почти немым. Интересовавшие меня остатки позвоночных были встречены лишь на одном стратиграфическом уровне, а все их находки оказались представлены только несколькими малоинформативными фрагментами рыбьих костей. Закончив с описанием этого разреза, мы, разочарованные, начали сплав вниз по реке к месту выброски. Согласно геологической карте (Государственная..., 2015), река Безмошица, по которой пролегал наш маршрут, на всём своём протяжении течет в поле выходов мезозойских пород.

Обследуя встречающиеся по пути обнажения, на оплывшей поверхности одного из них я обнаружил фрагмент раковины крупного раннемелового аммонита из рода *Speetonicaras* с хорошо сохранившимся перламутровым слоем. Раковина явно была вымыта из темных глауконитовых песков, слагающих обнажающийся здесь разрез готеривского яруса, а внутри заполнена довольно плотным сидеритистым песчаником, сохранившим ее изначальную форму. Это позволяло надеяться, что и остальные части окаменелости находятся где-то поблизости. Большинство из них удалось найти — они были компактно локализованы в основании берегового склона у уреза воды — и сложить в лодку. Пазл из них складывали уже в лагере, которым встали в 1 км ниже по реке. Раковину аммонита получилось собрать почти целиком — ее диаметр превышал 30 см, а таких крупных экземпляров, насколько мне помнилось, в коллекциях нашего музея еще не было. Не хватало лишь небольшого ее фрагмента, на поиски которого решено было вернуться к месту находки на следующий день. Несмотря на близость расположения, дорога до обнажения заняла часа полтора — путь пролегал через непролазные заросли ивняка, буреломы и болотные топи, а высокая вода и бурное течение не позволяли двигаться вдоль русла.

Повторно обыскав береговой склон и не найдя подходящего фрагмента, я начал обследовать дно реки, заходя всё глубже и глубже. Из-за обильных дождей вода в реке была мутной, как кофе с молоком. Искать приходилось наощупь. Но все поднимаемые на поверхность «камни» оказывались либо пустой породой — кусками сидеритистых конкреций, либо частями других аммонитов, в той или иной степени раздавленных и деформированных.

Когда на доступном для ощупывания участке дна почти все твердые предметы уже были обследованы, мои поиски всё-таки оказались вознаграждены. Однако



Рис. 1. В поисках костей плезиозавра на дне р. Айювы. Сентябрь 2023 г. Фото Е. Зяблицевой

Fig. 1. Searching for plesiosaur bones at the bottom of the Ayuva River. September 2023. Photo by E. Zyablitseva



**Рис. 2.** Раковина аммонита *Speetoniceras* sp., найденного на р. Безмошице в экспозиции Геологического музея им. А. А. Чернова, экз. № ИГКНЦ 415/87. Фото автора

**Fig. 2.** Ammonite *Speetoniceras* sp., found at the Bezmoshitsa River, in the exposition of the A. A. Chernov Geological Museum, specimen No. IGKSC 415/87. Photo by the author



**Рис. 3.** Раковина двустворчатого моллюска *Camptonectes imperialis*, экз. № ИГКНЦ 415/86. Фото А. Терентьевой

**Fig. 3.** Bivalve mollusk *Camptonectes imperialis*, specimen IGKSC 415/86. Photo by A. Terentyeva

не искомым недостающим фрагментом аммонита — он, по всей видимости, вмерз зимой в лед и был унесен куда-то вниз по реке весенним ледоходом. Очередная «каменюка», поднятая со дна, показалась на поверхности как всплывающий батискаф. Стекающая с нее вода увлекала за собой частицы илистого налета, обнажая блестящую сферически-выпуклую раковину огромного двустворчатого моллюска из отряда морских гребешков (Pectinida). Обе его створки были сомкнуты, как в прижизненном состоянии, а на их поверхности присутствовали даже остатки рогового слоя. От такой потрясающей сохранности возникало ощущение, что я держу в руках живого моллюска, а не окаменелость возрастом около 120 миллионов лет!

Не зря всё же было решено вернуться на это обнажение для более детального его обследования. Оказалось, что самое главное его сокровище было скрыто под водой. «Под водой» же нам пришлось возвращаться обратно в лагерь — сразу после находки этого удивительного экземпляра прогремел гром, разверзлись «хляби небесные» и на несколько часов зарядил проливной дождь, моментально промолив все наши вещи. Уровень воды в реке к утру поднялся еще на полметра.

По возвращении в Сыктывкар раковина аммонита была частично очищена от породы, а ее фрагменты склеены воедино (рис. 2). Оказалось, что незадолго до ее погребения в толще осадка на ней успели поселиться несколько молодых устриц, которые так и остались с ней навсегда. Морскому гребешку препарировка даже не потребовалась, но для укрепления раковины он был пропитан специальным раствором полимерного консолиданта. Как удалось установить, моллюск этот принадлежит к виду с величественным названием *Camptonectes imperialis*, описанному еще в XIX веке графом Александром фон Кейзерлингом в его замечательном труде о путешествии в Печорские земли (Keyserling, 1846). Типовое местонахождение его расположено на р. Ижме, помимо него находки *C. imperialis* известны из нижнемеловых отложений Поволжья, Енисейско-Ленского прогиба, Западно-Сибирской низменности и др. (Захаров, 1966). На Северном Тимане, в отличие от

аммонитов *Speetoniceras* spp., этот морской гребешок ранее не отмечался (Шульгина, Бурдыкина, 1985). Кроме того, найденная нами раковина *C. imperialis*, по всей видимости, является одним из крупнейших и наиболее хорошо сохранившихся экземпляров данного вида — длина его створок составляет 21 см (рис. 3, фото на обложке). Оба образца раннемеловых моллюсков с р. Безмошицы уже нашли своё место в постоянной экспозиции Геологического музея им. А. А. Чернова.

Вторую половину полевого сезона мне довелось провести на Южном Тимане, в окрестностях г. Ухты. В связи с нефтеносностью и транспортной доступностью геология этого района считается довольно хорошо изученной. Тем не менее вскрывающиеся здесь разрезы до сих пор регулярно преподносят палеонтологические сюрпризы. Так, пять лет назад отсюда было описано древнейшее четвероногое животное Земли — *Parmastega aelidae*, а два года назад был найден упомянутый выше скелет плезиозавра.

Нынешний полевой сезон тоже отметился очередным сюрпризом — в верхней части сосногорской свиты мне довелось установить новое местонахождение остатков девонских позвоночных. Ранее для сосногорской свиты было известно только два местонахождения ископаемой ихтиофауны. Первое из них, обнаруженное еще в XIX веке, во время знаменитой Тиманской экспедиции Ф. Н. Чернышева (1890), представляет собой типовой разрез сосногорской свиты. Оно расположено в пределах геологического памятника природы «Сосновский» и широко известно благодаря массовым находкам здесь остатков пластинокожих и лопастеперых рыб, среди которых присутствует несколько частично сочлененных скелетов (Lukševičs et al., 2017), а также уже упомянутого древнейшего тетрапода (Beznosov et al., 2019). Второе местонахождение было обнаружено в 2012 г. на р. Понью — одном из притоков р. Ижмы, и описано в 2021 г. Костеносный слой в нем расположен несколько выше по разрезу и содержит ориктогенноз, существенно отличающийся от такового из типового разреза свиты по таксономическому составу (Безносков и др., 2023b). К сожалению, остатки



**Рис. 4.** Раскопки костеносного слоя на новом местонахождении позвоночных сосногорской свиты. Август 2024 г. Фото Е. Зяблицевой

**Fig. 4.** Excavations of the bone-bearing bed at the new vertebrate locality of the Sosnogorsk Formation. August 2024. Photo by E. Zyablitseva

позвоночных в этом слое редки и сильно фрагментированы, а обнаженность коренных выходов очень слабая.

Новое местонахождение было обнаружено вблизи от одного из известных ранее обнажений сосногорской свиты. За несколько предыдущих посещений данного разреза здесь были встречены лишь единичные экземпляры рыбных костей. Слой доломитистого известняка, в котором они были найдены, обнажается у основания берегового склона и, плавно падая вниз по реке, уходит под уровень уреза воды. Конец лета в этом году выдался в окрестностях Ухты засушливым, и вода в реках упала ниже обычного меженного уровня. Это позволило проследить выходы костеносного слоя непосредственно в русле. Примерно в сотне метров от обнажения сквозь воду удалось разглядеть, что поверхность данного слоя просто усыпана остатками позвоночных. Учитывая, что скопление костей имеет линзовидный характер и постоянно испытывает агрессивное воздействие водной среды, становилось очевид-



**Рис. 5.** Доломитистый известняк с многочисленными остатками пластинокожих и лопастеперых рыб из нового местонахождения позвоночных сосногорской свиты. Фото автора

**Fig. 5.** Dolomitic limestone with numerous remains of placoderm and sarcopterygian fishes from a new vertebrate locality of the Sosnogorsk Formation. Photo by the author

ным, что медлить с проведением здесь раскопок просто нельзя. В их осуществлении неоценимую помощь оказала сосногорская натуралистка Елизавета Зяблицева.

Глубина, на которой обнажался в русле костеносный слой, к счастью, была небольшой — от 10 см до полуметра (рис. 4). Хорошая прозрачность и слабое течение позволяли увидеть мельчайшие детали под водой. Вмещающая порода была разбита многочисленными внутрипластовыми трещинами на блоки разной величины, что также облегчало нашу задачу по сбору окаменелостей. Тем не менее забить под водой в такую трещину зубило или поддеть кайлом блок, не повредив при этом хрупкие кости, удавалось далеко не всегда. Большинство скелетных остатков также пронзала сеть тонких трещин, и создаваемые при работе колебания воды легко нарушали их целостность.

Действовать приходилось предельно аккуратно, т. к. укрепить мокрые кости, находящиеся к тому же под водой, не было никакой технической возможности. Используемый обычно в качестве консолиданта раствор акриловых полимеров в ацетоне оказался совершенно бесполезен в таких условиях. Сложностей добавляли и проходящие мимо моторки, волны от которых поднимали со дна муть и захлёстывали узкую, свободную от растительности полосу берега, на которой выкладывались на просушку отобранные образцы, и внезапно набегающие из-за высокого берега «грибные» дожди. Но самым главным лимитирующим фактором в нашей работе было, пожалуй, отсутствие временного резерва.

Несмотря на все эти трудности, за три неполных дня удалось собрать богатейший палеонтологический материал из нескольких сотен экземпляров костей. Особый интерес представляет тот факт, что по таксономическому составу встреченного здесь сообщества позвоночных новое местонахождение существенно отличается от типового разреза сосногорской свиты, но сильно напоминает разрез на р. Понью. При этом, в отличие от последнего, остатки позвоночных в новом местонахождении характеризуются лучшей сохранностью и высокой экстенсивностью встречаемости (рис. 5).

Из-за фрагментарности остатков антиарховых рыб с р. Понью оставалось неясно, принадлежат ли они одному довольно своеобразному новому виду *Bothriolepis* (рис. 6), либо кроме представителя этого рода там при-



**Рис. 6.** Реконструкция антиарховой рыбы *Bothriolepis*, вид спереди. Рисунок М. Шиханова

**Fig. 6.** Reconstruction of the antiarchan fish *Bothriolepis* in frontal view. Artwork by M. Shikhanov



**Рис. 7.** Река Вепрь в месте новой находки позвонков плезиозавра. Октябрь 2024 г. Фото автора

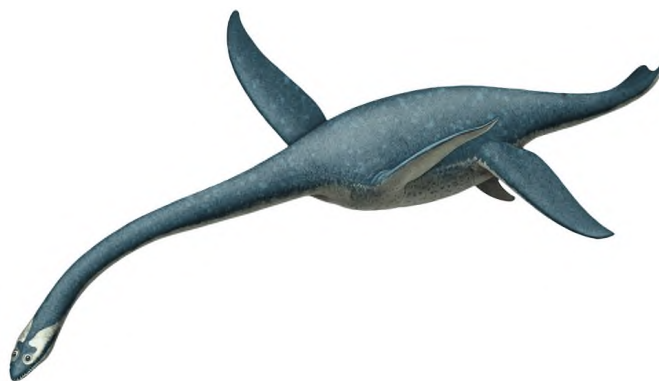
**Fig. 7.** The Vepr River at the site of a new find of plesiosaur vertebrae. October 2024. Photo by the author

существует и второй ботриолепидид. Массовые находки минувшего полевого сезона позволяют с уверенностью говорить, что ботриолепидидные антиархи в данном сообществе были представлены всего одним видом, но это новый таксон не только видового, но и родового ранга. В целом собранный материал существенно дополняет сведения о сообществах позвоночных волгоградского горизонта — фаунистически одного из наиболее слабо охарактеризованных стратиграфических интервалов верхнедевонской последовательности Восточно-Европейской платформы.

Тем временем, пока я проводил полевые исследования на Тимане, в Институт геологии поступила информация из Музея истории и культуры Сысольского района, что жителями с. Визинга Ириной Бессоновой на перекате р. Вепрь (рис. 7) обнаружены какие-то кости. Очередные палеонтологические образцы, найденные в воде? В середине октября, под самый занавес полевого сезона было решено посетить музей в с. Визинга, куда были переданы кости, а также само место их находки. Компанию в этом однодневном полевом выезде мне составил заведующий лабораторией палеонтологии Дмитрий Пономарев.

Как оказалось, находка с р. Вепрь действительно заслуживала внимания. Кроме нескольких кремнистых галек причудливой формы в сборах местной жительницы было распознано три неполных туловищных позвонка плезиозавра (рис. 8). Длительное пребывание под водой негативно сказалось на их сохранности, однако сам факт этой находки представляет несомненный интерес. Во-первых, спокойный характер реки (рис. 7) практически исключает возможность переноса костей на расстояние, превышающее несколько десятков метров. Схожие размеры позвонков, принадлежность к туловищному отделу и обнаружение их в непосредственной близости друг от друга позволяют предположить, что они могут являться элементами скелета одной особи.

Во-вторых, по данным геологической карты (Государственная..., 2016), в нижнем течении р. Вепрь развиты только отложения сысольской свиты. В строении ее разреза доля глинистых и алевроитистых пород, потенциально благоприятных для захоронения костей, составляет более 20 % (Государственная..., 2021). Одна из таких глинисто-алевритистых пачек, слагающая верхнюю часть сысольской свиты и обнажающаяся в окрестностях с. Вотча, охарактеризована раннекелло-



**Рис. 8.** Реконструкция плезиозавра. Рисунок А. Атучина

**Fig. 8.** Plesiosaur body reconstruction. Artwork by A. Atuchin

вейской фауной аммонитов и белемнитов (Киселев и др., 2023). Основная же нижележащая толща по спорово-пыльцевым комплексам сопоставляется с байос-батским интервалом (Чирва, Куликова, 1986). Таким образом, наиболее вероятно, что найденные на р. Вепрь кости имеют раннекеллоуэийский или еще более древний среднеюрский возраст. До недавних находок сочлененных скелетов плезиозавров на реках Айюве и Яренге (Безносков и др., 2023а) в геологической летописи нашей планеты этот стратиграфический интервал оставался крайне слабо охарактеризован остатками морских рептилий (Fischer et al., 2021). Кто знает, возможно, под водами реки Вепрь таится еще один сочлененный скелет среднеюрского плезиозавра? Но даже сейчас эти три позвонка достойны стать центральными экспонатами палеонтологической витрины Музея истории и культуры Сысольского района.

Таким образом, полевой сезон 2024 года выдался довольно урожайным на палеонтологические находки. Многие из них наряду с научной ценностью представляют и несомненный музейный интерес. А своеобразной общей особенностью большинства ключевых образцов является то обстоятельство, что они были найдены под водой. При этом ни один из них нельзя назвать «собакиком», т. к. даже те, которые происходят не из коренных пород, могут быть уверенно атрибутированы к конкретной толще, пачке, а иногда даже и слою.

## Литература / References

- Безносков П. А., Зверков Н. Г., Ипполитов А. П. Особенности захоронения сочлененных скелетов плезиозавров в байос-батских отложениях Европейского Севера России // Юрская система России: проблемы стратиграфии и палеогеографии: Материалы IX Всеросс. совещ. с междунар. участием. Сыктывкар, 2023а. С. 5—8.
- Beznosov P. A., Zverkov N. G., Ippolitov A. P. Taphonomic features of articulated plesiosaur skeletons from the Bajocian-Bathonian of the European North of Russia. Jurassic system of Russia: problems of stratigraphy and paleogeography: Proceedings of the 9<sup>th</sup> All-Russian conference with international participation. Syktivkar, 2023a, pp. 5—8. (in Russian)
- Безносков П. А., Майдль Т. В., Лукиевич Э. В., Кулашова Т. А., Альберг П. Э. Новое местонахождение раннефамен-



- ских позвоночных на Южном Тимане // Био- и геособытия в истории Земли. Этапность эволюции и геологическая корреляция: Материалы LXIX сессии Палеонтологического общества при РАН. СПб., 2023b. С. 192—193.
- Beznosov P. A., Maydl T. V., Lukševičs E. V., Kulashova T. A., Ahlberg P. E. New Early Famennian vertebrate locality in South Timan. Bio- and geoevents in the history of the Earth. Evolutionary stages and geological correlation: Proceedings of the 69<sup>th</sup> session of the Paleontological Society of the Russian Academy of Sciences. St. Petersburg, 2023b, pp. 192—193. (in Russian)
- Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1 : 1 000 000. Третье поколение. Серия Мезенская. Лист Р-39 (Нарьян-Мар). Геологическая карта дочетвертичных образований / К. Э. Якобсон, А. Ю. Вовшина, Н. М. Пармузин. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2016.
- State Geological Map of the Russian Federation at a scale of 1 : 1 000 000. Third generation. Mezen Series. Sheet Р-39 (Naryan-Mar). Geological map of pre-Quaternary formations. K. E. Jacobson, A. Yu. Vovshina, N. M. Parmuzin. St. Petersburg: VSEGEI Cartographic Factory, 2016. (in Russian)
- Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1:1 000 000. Третье поколение. Серия Мезенская. Лист Q-39 (Сыктывкар). Геологическая карта дочетвертичных образований / Н. М. Пармузин. СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ, 2015.
- State Geological Map of the Russian Federation at a scale of 1 : 1 000 000. Third generation. Mezen Series. Sheet Q-39 (Syktyvkar). Geological map of pre-Quaternary formations. N. M. Parmuzin. St. Petersburg: VSEGEI Cartographic Factory, 2015. (in Russian)
- Государственная геологическая карта Российской Федерации масштаба 1 : 200 000. Издание второе. Серия Мезенская. Лист Р-39-XXVI (Визиндор). Объяснительная записка / С. Н. Митяков, В. С. Теселкин, Л. В. Подрезова, В. В. Янчук. М.: Моск. фил. ВСЕГЕИ, 2021. 65 с.
- State Geological Map of the Russian Federation at a scale of 1 : 200 000. Second edition. Mezen Series. Sheet Р-39-XXVI (Vizindor). Explanatory note / S. N. Mityakov, V. S. Teselkin, L. V. Podrezova, V. V. Yanchuk. Moscow: VSEGEI Moscow branch, 2021, 65 p. (in Russian)
- Захаров В. А. Позднеюрские и раннемеловые двустворчатые моллюски севера Сибири и условия их существования (отряд Anisomyaria). М.: Наука, 1966. 190 с.
- Zakharov V. A. Late Jurassic and Early Cretaceous bivalves (order Anisomyaria) from North Siberia and their habitat conditions. Moscow: Nauka, 1966, 190 p. (in Russian)
- Киселев Д. Н., Безносков П. А., Рогов М. А., Ипполитов А. П., Зверьков Н. Г., Лыуров С. В. Юрские отложения бассейна р. Сысолы в окрестностях г. Сыктывкара (Респ. Коми). Сыктывкар, 2023. 58 с.
- Kiselev D. N., Beznosov P. A., Rogov M. A., Ippolitov A. P., Zverkov N. G., Lyyurov S. V. Jurassic deposits of the Sysola River basin in the vicinities of Syktyvkar (Komi Republic). Syktyvkar, 2023, 58 p. (in Russian)
- Липатников Ю. А., Кропотов К. А., Зверьков Н. Г., Безносков П. А. О находке сочлененного скелета плезиозавра в окрестностях г. Сосногорска (Республика Коми) // Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента: Материалы XXXI науч. конф. Сыктывкар, 2022. С. 72—75.
- Lipatnikov Yu. A., Kropotov K. A., Zverkov N. G., Beznosov P. A. On the find of an articulated plesiosaur skeleton in the vicinity of Sosnogorsk (Komi Republic). Structure, substance, history of the lithosphere of the Timan-Severouralsk segment: Proceedings of the XXXI scientific conference. Syktyvkar, 2022, pp. 72—75. (in Russian)
- Чернышев Ф. Н. Тиманскія работы, произведенныя въ 1889 году // Извѣстія Геологическаго комитета. 1890. Т. IX. № 2/3. С. 41—84.
- Chernyshev F. N. Timan works carried out in 1889. Proc. of the Geological Committee. 1890, V. 9, No. 2/3, pp. 41—84. (in Russian)
- Чирва С. А., Куликова Н. К. Сопоставление среднеюрских-келловейских песчаных отложений бассейнов рек Сысолы, Яренги и Печоры // Юрские отложения Русской платформы. Сб. науч. тр. Л.: ВНИГРИ, 1986. С. 102—109.
- Chirva S. A., Kulikova N. K. Comparison of Middle Jurassic-Callovian sandy deposits of the Sysola, Yarenga and Pechora river basins. Jurassic deposits of the Russian platform. Collection of scientific papers. Leningrad: VNIGRI, 1986, pp. 102—109. (in Russian)
- Шульгина Н. И., Бурдыкина М. Д. Новые данные по стратиграфии верхнеюрских и нижнемеловых отложений Северного Тимана // Стратиграфия и палеонтология мезозойских осадочных бассейнов севера СССР. Л.: Севморгеология, 1986. С. 77—87.
- Shulgina N. I., Burdykina M. D. New data on the stratigraphy of the Upper Jurassic and Lower Cretaceous deposits of North Timan. Stratigraphy and paleontology of the Mesozoic sedimentary basins of the north of the USSR. Leningrad: Sevmorgeologiya, 1986, pp. 77—87. (in Russian)
- Beznosov P. A., Clack J. A., Lukševičs E., Ruta M., Ahlberg P. E. Morphology of the earliest reconstructable tetrapod *Parmastega aelidae* // Nature. 2019. Vol. 574. P. 527—531.
- Fischer V., Weis R., Thuy B. Refining the marine reptile turnover at the Early-Middle Jurassic transition // PeerJ. 2021. No. 9. e10647. P. 1—45.
- Keyserling A. Geognostische Beobachtungen // in: Keyserling A., Krusenstern P. Wissenschaftliche Beobachtungen auf einer Reise in das Petschora-Land, in Jahre 1843. St. Petersburg: Carl Kray, 1846. P. 149—406.
- Lukševičs, E., Beznosov, P., Stūris, V. A new assessment of the Late Devonian antiarchan fish *Bothriolepis leptochaira* from South Timan (Russia) and the biotic crisis near the Frasnian-Famennian boundary // Acta Palaeontologica Polonica. 2017. Vol. 62. No. 1. P. 97—119.

П. А. Безносков



## Её года – её богатство (к 95-летию Галины Александровны Марковой)



### Her years – her wealth (celebrating the 95<sup>th</sup> anniversary of Galina Aleksandrovna Markova)

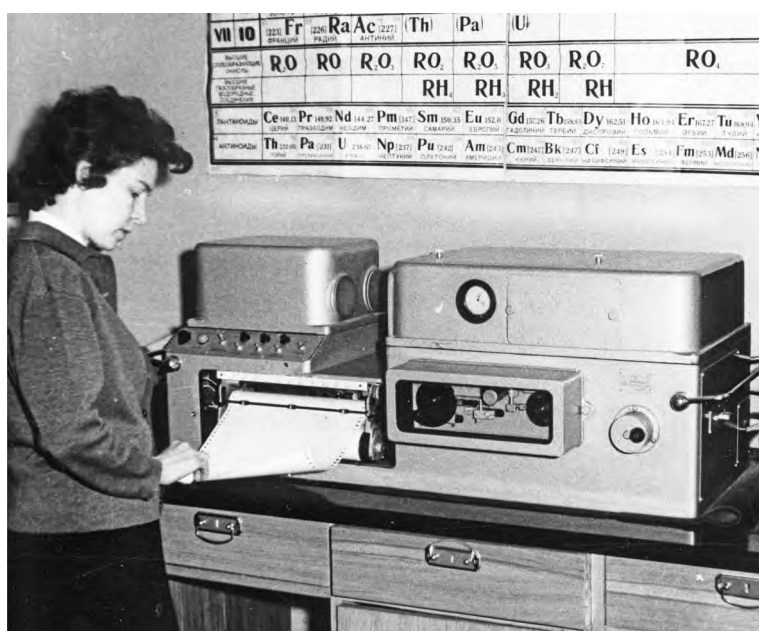
The publication is dedicated to the 95<sup>th</sup> anniversary of Galina Aleksandrovna Markova, a Soviet and Russian mineralogist who worked at the Institute of Geology for more than 30 years, was awarded the USSR Council of Ministers Prize as part of the authors' collective for solving the problem of optical fluorite, and was the author of poetry and prose. Her brief biographical information is presented, and information about G. A. Markova's contribution to solving large complex scientific and scientific-practical problems is given.

7 ноября 2024 г. исполнилось 95 лет Галине Александровне Марковой, ветерану Института геологии Коми НЦ УрО РАН, лауреату премии Совета Министров СССР, ветерану труда и Великой Отечественной войны.

Галина Александровна Маркова (Сивкова) родилась в 1929 году в Сыктывкаре в семье Александра Степановича Сивкова, заведующего кафедрой общей химии Сыктывкарского пединститута, кандидата педагогических наук, и медицинского работника Юлии Дмитриевны Сивковой. После окончания Коми государственного педагогического института обучалась в аспирантуре Горьковского государственного пединститута им. М. Горького по специальности «физика». В Институте геологии Коми НЦ УрО РАН проработала более 30 лет. Автор 60 научных трудов, монографических изданий, патентов. Область научных интересов Г. А. Марковой была связана с решением вопросов минералогии с привлечением физико-химических методов, таких как оптическая ИК-спектроскопия, рентгенолюминесценция, радиационные методы. Двумя основными объектами исследований, ставшими своеобразной «визитной карточкой» Галины Александровны, стали кварц и флюорит. Были получены результаты высочайшего уровня, вошедшие в золотой фонд достижений Института геологии. За участие в решении крупной народно-хозяйственной проблемы по обеспечению оптической и оборонной промышленности Советского Союза и стран СЭВ оптическим сырьем особо высокого качества Г. А. Маркова в составе коллектива исследователей, геологов, технологов, специалистов различных министерств и ведомств под руководством Н. П. Юшкина в 1982 г. была удостоена премии Совета Министров СССР. Это стало результатом открытия, изучения и освоения уникальных разновидностей природного флюорита, разработки новых промышленных технологий и создания на их основе новых типов приборов и технических устройств.

Галина Александровна гордится тем, что ей довелось работать и решать серьезные научные и научно-практические задачи с выдающимися учеными, корифеями минералогии — академиком Н. П. Юшкиным, профессором ЛГИ Д. П. Григорьевым, академиком А. М. Асхабовым, В. В. Букановым, К. П. Януловым, многими другими исследователями, с ведущими минералогами АН Болгарии. До настоящего времени Галина Александровна поддерживает связь с коллегами, интересуется не только событиями их жизни, но и научными результатами и достижениями.

Галина Александровна известна как автор стихов и прозы: «Самое памятное», «Люби ближнего», «Всё прошло», «Эталон чести», «Рассказы», «Зачем живём», «Бабочка в окне», «Сергей Марков. Жизнь и судьба», «Мой дядя Паня», «Сивков Александр Степанович», «Генерал земли Коми Д. Дубровский», «Удюрский алмаз», «Свет учителя» и др., неоднократно публиковалась в литературных сборниках и периодической печати.



За съемкой ИК-спектров. 1967 г.  
Taking IR spectra. 1967



С корифеями минералогии.

Слева направо: К. П. Янулов, Н. П. Юшкин, Г. А. Маркова, профессор ЛГИ Д. П. Григорьев. 1972 г.

With coryphaei of mineralogy.

From left to right: K. P. Yanulov, N. P. Yushkin, G. A. Markova, LMI Professor D. P. Grigoriev. 1972



С профессором ЛГИ Д. П. Григорьевым за обсуждением результатов экспериментов. 1974 г.

Discussing the results of experiments with LMI Professor D. P. Grigoriev. 1974

Коллеги и друзья сердечно поздравляют Галину Александровну со славным юбилеем и от всей души желают ей крепкого здоровья, оптимизма, бодрости духа, новых творческих планов и свершений!

д. х. н. Л. С. Кочева

## Лауреат премии Совета Министров СССР (памяти Юрия Николаевича Ромашкина)

### Laureate of the USSR Council of Ministers Prize (in memory of Yuri Nikolaevich Romashkin)

November 28, 2024 marks the 80th anniversary of the birth of Yuri Nikolaevich Romashkin (28.11.1944 – 02.01.1983), engineer at the Institute of Geology, laureate of the USSR Council of Ministers Prize. He worked at the Institute of Geology of the Komi branch of the USSR AS from 1962 to 1982 in the Department of Genetic and Experimental Mineralogy. He studied physical properties of minerals, participated in the compilation of maps of minerals of Pai-Khoi, Vaigach and Novaya Zemlya, as well as the cadastre of minerals of the Pai-Khoi-Southern Novaya Zemlya province. He made a significant contribution to the detailed study of fluorite in this province and the assessment of the possibilities of its industrial use. He was awarded the USSR Council of Ministers Prize for the monograph "Ural-Novaya Zemlya Fluorite-Bearing Province", as a member of the research group.



28 ноября 2024 года исполнилось бы 80 лет Юрию Николаевичу Ромашкину (28.11.1944 — 2.01.1983), инженеру Института геологии Коми НЦ УрО РАН, лауреату премии Совета Министров СССР.

Ю. Н. Ромашкин родился в Княжпогостском районе Коми АССР. В 1976 г. окончил заочно геологический факультет Пермского государственного университета, получив диплом инженера-геолога по геологической съёмке. В Институте геологии Коми филиала АН СССР работал с 1962 по 1982 г. под руководством д. г.-м. н. Н. П. Юшкина (с 1991 г. — академик РАН) в от-

деле генетической и экспериментальной минералогии (препаратор, лаборант, старший лаборант, инженер). На его счету семнадцать экспедиций в Заполярье (Большеземельская тундра, поднятие Чернова, Амдерма, Югорский Шар, остров Вайгач, архипелаг Новая Земля). Юрий Николаевич занимался изучением физических свойств минералов, участвовал в составлении карт полезных ископаемых Пай-Хоя, Вайгача и Новой Земли, а также кадастра полезных ископаемых Пай-Хой-Южно-Новоземельской провинции. Принял участие в детальном изучении флюорита этой провинции и оценке воз-



Река Большая Ою  
(Пай-Хой). 1970 г.  
(фото из архива семьи  
Ю. Н. Ромашкина)

The Bolshaya Oyu  
River (Pai-Khoi). 1970  
(photo from the archive  
of Yu. N. Romashkin's  
family)

Ручей Ромашкина  
Светлой памяти  
сыктывкарского геолога  
**Юрия Николаевича  
РОМАШКИНА**  
1944–1983  
воздвигнут этот знак  
Друзья и коллеги  
1988



Академик Н. П. Юшкин рядом с памятным знаком  
на Пай-Хое (фото из архива семьи Ю. Н. Ромашкина)

Academician N. P. Yushkin next to the memorial sign  
at the Pai-Khoi (photo from the archive  
of Yu. N. Romashkin's family)



Работа над дипломом. 1976 г.  
(фото из архива семьи Ю. Н. Ромашкина)

Working on the diploma. 1976  
(photo from the archive of Yu. N. Romashkin's family)

возможностей его промышленного использования (Фишман, 1997), внес значимый вклад в изучение и освоение минеральных ресурсов Российской Арктики.

Ю. Н. Ромашкиным опубликовано девять научных статей по минералогии флюоритовых месторождений, в которых представлены результаты реконструкции тектонической обстановки формирования диабазовых тел на Пай-Хое по данным структурных исследований, кристалломорфологии пирита, геологии, минералогии и генезиса флюоритовых месторождений Пай-Хоя, Новой Земли. За монографию «Уральско-Новоземельская флюоритовая провинция» в составе группы исследователей был удостоен премии Совета Министров СССР, бронзовой медали ВДНХ (Юшкин, 1998).

На одном из левых притоков р. Песчаной на Пай-Хое, над ущельем, в детально исследованных Ю. Н. Ромашкиным флюоритовых каменноугольных известняках отрядом сотрудника Института геологии к. г.-м. н. А. А. Беляева (1951–2004) в 1988 г. был установлен памятный знак (Юшкин, 1998).

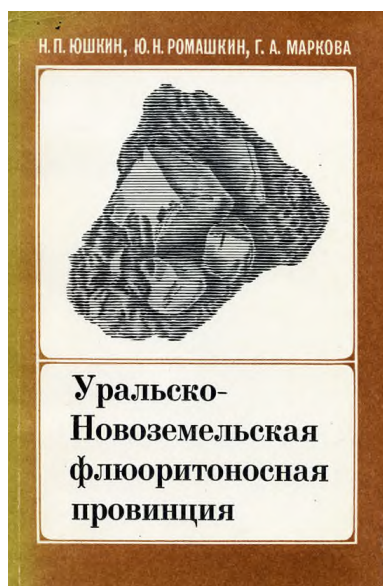
### Уральско-Новоземельская флюоритовая провинция / Н. П. Юшкин,

Ю. Н. Ромашкин, Г. А. Маркова. Л.: Наука: Ленингр. отд-ние, 1982. 220 с.: ил.

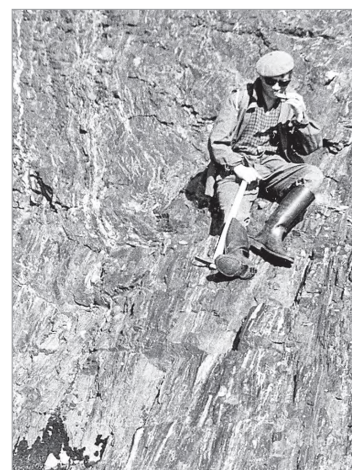
В монографии дается комплексная характеристика и геолого-экономическая оценка одной из новых перспективных флюоритовых провинций — Уральско-Новоземельской. Детально характеризуются основные флюоритовые районы и месторождения, проводится их типизация, рассматриваются общие закономерности размещения и факторы локализации флюоритовой минерализации. Большое внимание уделяется минералогии и гипоморфизму флюорита и других минералов флюоритового парагенезиса. На основе геолого-минералогических данных и результатов экспериментальных исследований решаются проблемы генезиса флюоритовой минерализации. Анализируются промышленные перспективы провинции и дается технологическая и прогнозно-экономическая оценка флюорита как сырья для различных отраслей промышленности, рассматриваются поисковые признаки флюоритовой минерализации.

**Ural-Novaya Zemlya fluorite-bearing Province.** N. P. Yushkin, Yu. N. Romashkin, G. A. Markova. Leningrad: Nauka, 1982, 220 p.: ill.

The monograph provides a comprehensive description and geological and economic assessment of one of the new promising fluorite-bearing provinces, the Ural-Novaya Zemlya province. The main fluorite-bearing regions and deposits are characterized in detail, their typification is carried out, general patterns of placement and factors of localization of fluorite mineralization are considered. Much attention is paid to the mineralogy and hypomorphism of fluorite and other minerals of fluorite paragenesis. Problems of the genesis of fluorite mineralization are solved on the basis of geological and mineralogical data and the results of experimental studies. The industrial prospects of the province are analyzed and a technological and forecast-economic assessment of fluorite as a raw material for various industries is given, and exploration features of fluorite mineralization are considered.



of the province are analyzed and a technological and forecast-economic assessment of fluorite as a raw material for various industries is given, and exploration features of fluorite mineralization are considered.



Полевые экспедиции в Заполярье 1971—1981 гг. • Field expeditions in the Arctic in 1971—1981

## Литература / References

- Фишман М. В. Люди науки: Научные сотрудники Ин-та геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 1997. С. 221.  
Fishman M. V. People of Science: Researchers at the Institute of Geology of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. Syktyvkar, 1997, p. 221. (in Russian)
- Юшкин Н. П. Память в камне и сердце // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 1998. № 1(35). С. 14.

- Yushkin N. P. Memory in stone and yeart. Vestnik of the Institute of Geology Komi SC UB RAS, 1998, No. 1 (35), p. 14. (in Russian)
- Юшкин Н. П., Ромашкин Ю. Н., Маркова Г. А. Уральско-Новоземельская флюоритовая провинция. Л.: Наука, 1982. 220 с.  
Yushkin N. P., Romashkin Yu. N., Markova G. A. Ural-Novaya Zemlya fluorite-bearing province. Leningrad: Nauka, 1982, 220 p. (in Russian)

д. г.-м. н. О. Б. Котова

Редакторы издательства:  
О. В. Габова, К. В. Ордин (английский)

Компьютерная верстка  
Т. В. Хазовой

Свид. о рег. средства массовой информации ПИ № ФС77-75435 от 19.04.2019, выданное Роскомнадзором. Отпечатано: 28.12.2024. Формат бумаги 60 × 84 1/8. Печать RISO. Усл. п. л. 6,5. Тираж 140. Заказ 1239. 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 П. Безносова, А. Перетягина, Н. Уляшевой, А. Иевлева, Н. Сокеиной