

МИНЕРАЛОГІЧНИЙ

ISSN 0204-3548

MINERALOGICAL
JOURNAL
(UKRAINE)

ЖУРНАЛ



34^{TOM}
volume

2

2012

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

Головний редактор
О.М. ПОНОМАРЕНКО (Україна)

О.Б. Бобров (Україна)
Е.Я. Жовинський (Україна)
В.М. Загнітко (Україна)
В.М. Квасниця (Україна)
С.Г. Кривдік
заступник головного редактора (Україна)
Є.О. Куліш
заступник головного редактора (Україна)
Г.О. Кульчицька
відповідальний секретар (Україна)
А.А. Маракушев (Росія)
І.М. Наумко (Україна)
В.І. Павлишин
заступник головного редактора (Україна)
О.М. Платонов (Україна)
Е.В. Соботович (Україна)
Л.М. Степанюк (Україна)
Г. Удубаша (Румунія)
В.С. Урусов (Росія)
В.М. Хоменко (Україна)
Є.Ф. Шнюков (Україна)
Р.Д. Шхаулін (Нідерланди)
М.П. Щербак
заступник головного редактора (Україна)
М.П. Юшкін (Росія)

Завідуюча редакцією
Н.Р. Калмикова

Редактори
А.І. Радченко, В.В. Матросова

АДРЕСА РЕДАКЦІЇ

03680 Київ-142, проспект Академіка Палладіна, 34
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
редакція "Мінералогічного журналу"
тел. (38044) 424-02-42
Факс (38044) 424-12-70
E-mail: igmr@igmof.gov.ua

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації
видане Міністерством юстиції України Серія КВ № 12859-1743 ПР

Друкується за постановою редакційної колегії журналу

Технічний редактор *Т.М. Шендерович*

Комп'ютерна верстка *В.Г. Веденської*

Здано до набору 17.05.2012. Підп. до друку 14.06.2012. Формат 60×84/8. Папір. офс. № 1. Гарн. Ньютон.
Друк офсетний. Умов. друк. арк. 14,88. Обл.-вид. арк. 15,14. Тираж 260 прим. Зам. 3309.

Оригінал-макет виготовлено та тираж видруковано ВД "Академперіодика" НАН України,
01004 м. Київ-4, вул. Терещенківська, 4

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 544 від 27.07.2001 р.

EDITORIAL BOARD

Editor-in-Chief
O.M. PONOMARENKO (Ukraine)

O.B. Bobrov (Ukraine)
V.M. Khomenko (Ukraine)
S.G. Kryvdik
Deputy Editor-in-Chief (Ukraine)
G.O. Kulchytska
Secretary-in-Chief (Ukraine)
E.O. Kulish
Deputy Editor-in-Chief (Ukraine)
V.M. Kvasnytsya (Ukraine)
A.A. Marakushev (Russia)
I.M. Naumko (Ukraine)
V.I. Pavlyshyn
Deputy Editor-in-Chief (Ukraine)
O.M. Platonov (Ukraine)
R.D. Schuiling (The Netherlands)
M.P. Shcherbak
Deputy Editor-in-Chief (Ukraine)
E.F. Shnyukov (Ukraine)
E.V. Sobotovych (Ukraine)
L.M. Stepanyuk (Ukraine)
G. Udubaşa (Romania)
V.S. Urusov (Russia)
N.P. Yushkin (Russia)
V.M. Zagnitko (Ukraine)
Ed.Ya. Zhovynsky (Ukraine)

Head of the Editorial Staff
N.R. Kalmykova

Editors
A.I. Radchenko, V.V. Matrosova

EDITORSHIP ADDRESS

34, Palladina Prospect, 03680, Kyiv-142,
Ukraine
Tel. (38044) 424-02-42
Fax (38044) 424-12-70
E-mail: igmr@igmof.gov.ua

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ

ТОМ 34 • 2 • 2012

КВІТЕНЬ – ЧЕРВЕНЬ

НАУКОВО-ТЕОРЕТИЧНИЙ ЖУРНАЛ • ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 Р. • ВИХОДИТЬ 4 РАЗИ НА РІК • КИЇВ

ЗМІСТ

Мінералогія

ЛАВРИНЕНКО О.М. Феригідрит у природі	3
ПАВЛИШИН В.І., ДЯКІВ В.О., ЦАР Х.М., КИЦМУР І.І. Онтогенічні закономірності кристалізації мірабіліт-тенардитових агрегатів з ропи калійних родовищ Передкарпаття	17
ВОЗНЯК Д.К., ХОМЕНКО В.М., ФРАНЦ Г., ВІДЕНБЕК М. Фізико-хімічні умови завершального етапу становлення пегматитів Волині за даними термобарометрії та інфрачервоної спектроскопії берилу.	26
БРИК А.Б., КАЛИНИЧЕНКО Е.А., КУЛЬЧИЦКАЯ А.А., КАЛИНИЧЕНКО А.М., ПАЩЕНКО Е.А., КАРДАНЕЦ Ю.В. Форми кремнезема и протонсодержащие группировки в опале по данным ЯМР	39

Петрологія

КОСТЕНКО О.М., СТЕПАНЮК Л.М., ДОВБУШ Т.І. Геологія та геохронологія гранітоїдів житомирського комплексу (Волинський мегаблок Українського щита)	49
---	----

Геохімія

ШУМЛЯНСЬКИЙ Л.В. Геохімія піроксенових плагіогнейсів (ендербітів) Побужжя та ізотопний склад гафнію в цирконах.	64
--	----

Корисні копалини

ДУБИНА О.В., КРИВДІК С.Г., САМЧУК А.І., КРАСЮК О.П., АМАШУКЕЛІ Ю.А. Закономірності розподілу REE, Y і Sr в апатитах ендегенних родовищ Українського щита (за даними ICP-MS)	80
НАУМОВ Г.Б., БЕРКЕЛИЕВ Т.К., МИРОНОВА О.Ф. Метасоматическая природа гидротермальных рудообразующих растворов	100
МИСЯК І.М., СКАКУН Л.З., СЕРКІЗ Р.Я. Стадійність гідротермально-метасоматичних перетворень у міденосних базальтах волинської серії.	112

Історія науки

БЕЛЕВЦЕВ Р.Я. Яков Николаевич Белевцев и проблемы рудообразования (к 100-летию со дня рождения академика НАН Украины Я.Н. Белевцева).	118
--	-----

Дискусії, критика, бібліографія

НАУМКО І.М. Книга "Мінералогія в особах: навчальний посібник": нетрадиційний підхід до викладу історії науки	122
--	-----

Хроніка

Віктору Миколайовичу КВАСНИЦІ — 70	124
--	-----

Наші автори	127
-------------------	-----

MINERALOGICAL JOURNAL (UKRAINE)

VOL. 34 • 2 • 2012

APRIL–JUNE

SCIENTIFIC-THEORETICAL JOURNAL • FOUNDED IN SEPTEMBER, 1979 • 4 ISSUES PER YEAR • KYIV

CONTENTS

Mineralogy

- LAVRYNENKO O.M. Ferrihydrite in Nature. 3
- PAVLYSHYN V.I., DYAKIV V.O., TSAR K.M., KYTSMUR I.I. The Ontogenic Regularity of the Crystallization of Mirabilite-Thenardite Aggregates from Brine of Potassium Deposits of the Precarpathian Region 17
- VOZNJAK D.K., KHOMENKO V.M., FRANZ G., WIEDENBECK M. Physic-Chemical Conditions of the Late Stage of Volyn Pegmatite Evolution: Fluid Inclusions in Beryl Studied by Thermobarometry and IR Spectroscopy Methods 26
- BRIK A.B., KALINICHENKO E.A., KULCHYTSKA G.O., KALINICHENKO A.M., PASCHENKO E.O., KARDANETS YU.V. Silica Forms and Proton-Containing Groupings in Opal Deduced by NMR Data. 39

Petrology

- KOSTENKO O.M., STEPANYUK L.M., DOVBUSH T.I. Geology and Geochronology of Granitoids of Zhytomyr Complex (Volyn Megablock of the Ukrainian Shield). 49

Geochemistry

- SHUMLYANSKYI L.V. Geochemistry of Pyroxene Plagioclase Gneisses (Enderbites) of the Bug Area and Hf Isotope Composition in Zircons 64

Mineral Wealth

- DUBYNA O.V., KRYVDIK S.G., SAMCHUK A.I., KRASYUK O.P., AMASHUKELI YU.A. Regularity of REE, Y and Sr Distribution of Apatites from Endogenic Deposits of the Ukrainian Shield (*ICP-MS* Study) 80
- NAUMOV G.B., BERKELIEV T.K., MIRONOVA O.F. Metasomatic Origin of the Hydrothermal Ore-Forming Solutions 100
- MYSIAK I.M., SKAKUN L.Z., SERKIZ R.YA. Stages of the Hydrothermal-Metasomatic Alteration in Copper-Bearing Basalt of the Volyn Series. 112

The History of Science

- BELEVTSSEV R.YA. YA.N. Belevtsev and Problems of Ore Formation (on the 100th Anniversary of YA.N. Belevtsev Birth) 118

Discussions, Criticism and Bibliography

- NAUMKO I.M. The Book "Mineralogy in Persons: a Educational Manual": Untraditional Approach to Exposition of the History of Science. 122

News Items

- Victor Mykolaiovych KVASNYTSYA is 70 124

- Our Authors. 127

УДК 549.057 + 544.77

О.М. Лавриненко

Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, бульв. Акад. Вернадського, 42
E-mail: alena-lavry@yandex.ru

ФЕРИГІДРИТ У ПРИРОДІ

Стаття є другою частиною огляду світової літератури щодо феригідриту (першу надруковано у № 4, 2011). Проведено аналіз літератури, присвяченої вивченню умов утворення та накопичення феригідриту в природних системах: ґрунтах, поверхневих і ґрунтових водах, гідротермальних виливах, еолових та гляціальних осадах, океанах. Висвітлено роль мікроорганізмів у процесах зародження, фазових перетворень та руйнування частинок феригідриту. Описано умови утворення феригідриту в навколишньому середовищі внаслідок корозійного процесу.

Вступ. На сьогоднішній день розвиток новітніх методів дослідження нанорозмірних об'єктів та комплексний підхід до вивчення природних систем призвели до того, що науковці всього світу звернули увагу на залізоокисневі дисперсні мінерали, зокрема Fe(II)-Fe(III) шаруваті подвійні гідроксиди (*Green Rust*) та феригідрит. Нестійкість цих мінералів в умовах навколишнього середовища, специфічність параметрів, необхідних для їхнього розвитку в ґрунтових водах, ґрунтах, океанічних гідротермах тощо, їх тісна асоціація з мікроорганізмами зумовлюють потребу у складному обладнанні для проведення комплексного мінералогічного, геобіохімічного, гідрогеохімічного, колоїдно-хімічного дослідження. В оглядовій роботі, представленій увазі читачів, коротко висвітлено результати сучасних всебічних досліджень феригідриту, опубліковані у світовій літературі. У першій частині [3] було проведено огляд літературних джерел, присвячених методам отримання феригідриту в лабораторних умовах, дослідженню його кристалічної структури та фазовим перетворенням на гетит, гематит і лепідокрокит.

Феригідрит — природний мінерал, який завдяки значному поширенню в навколишньому середовищі є невід'ємною складовою геота біогеохімічних процесів, що забезпечують

кругообіг заліза та асоційованих з ним елементів у природі [39]. Внаслідок високої адсорбційної здатності, хімічної та біохімічної активності феригідрит, контактуючи з компонентами навколишнього середовища, практично не може не вступати з ними у взаємодію. Отже, для вивчення його структури, мінералогічних, фізико- та колоїдно-хімічних властивостей першочергове значення мають генезис мінералу та геохімічні умови його утворення.

У природі феригідрит пов'язаний переважно з водними системами: ґрунтовими водами, гідротермами, кислими шахтовими водами, річками та океанами [63]. Нанорозмірні слабокристалізовані залізоокисневі фази, в тому числі й феригідрит, входять до складу багатьох типів ґрунтів, де вони є продуктами первинного або вторинного вивітрювання та існують як на поверхні інших мінералів, так і самостійно, у стані індивідуальних частинок та агрегатів [46]. Інколи феригідрит утворюється у складі продуктів корозії заліза та сталей [65], у системах проникних реактивних бар'єрів на основі металічного заліза, побудованих з метою запобігання міграції високомобільних і токсичних речовин у ґрунтові води [32], в інших системах водоочищення з використанням металічного заліза або його солей [45], у відходах гірничо-видобувних підприємств [38, 57] тощо. Феригідрит належить до біоактив-

них та біодосяжних речовин, тому в природі він зазвичай є продуктом бактеріального перетворення залізовмісних мінералів та іонізованого заліза зі збагачених на Fe(II) та Fe(III) природних вод або безпосередньо об'єктом мікробної деструкції. Тому під час опису екосистем, пов'язаних з утворенням та фазовими перетвореннями феригідриту, в багатьох випадках враховується також їх мікробіологічна складова [31].

У зв'язку з цим **метою даної роботи** є огляд літературних джерел, присвячених вивченню умов утворення, переносу та накопичення феригідриту в природі і специфіки його формування внаслідок корозії заліза та сталей за умов навколишнього середовища, а також ролі мікроорганізмів під час осадження біогенного феригідриту.

Феригідрит разом з іншими наномінералами та мінеральними наночастинками поширений в атмосфері, океанах, ґрунтових і поверхневих водах, на поверхні та навіть всередині живих організмів [49].

Розглядаючи глобальні цикли існування оксигідроксидів заліза, дослідники [64] підкреслили особливу роль океану як сховища нанорозмірного залізовмісного матеріалу. Накопичення феригідриту та оксигідроксидів заліза на континентальному шельфі відбувається за рахунок виносу мінеральної речовини річками з еоловим пилом та продуктами діагенезу. Основною не гідротермальною причиною їх надходження у відкритий океан є рух айсбергів, також істотна роль належить транспорту частинок з відкладів континентального шельфу та їхньої міграції з континентів у суспендованому стані через естуарії та шельфові відклади.

Цикл заліза в геологічному середовищі тісно пов'язаний з окисно-відновними реакціями, що зумовлюють утворення або руйнування слабвпорядкованих фаз феригідриту, шаруватих подвійних гідроксидів заліза (*Green Rust*), його оксигідроксидів та оксидів. Утворення біогенних залізоокисневих фаз залежить здебільшого від мікроорганізмів, а саме їх метаболічної активності, що контролює реакції та внутрішню біомінералізацію. Ці аспекти утворення тісно асоційованого з мікроорганізмами феригідриту висвітлено в роботі [31].

Роль мікроорганізмів в утворенні біогенного феригідриту. Характерними особливостями біогенних мінералів, які утворилися внаслідок життєдіяльності мікроорганізмів, є малий роз-

мір частинок (~2—500 нм) та наявність адсорбованих або структурних домішок Si, PO₄, SO₄, Mn, Al [31]. Феригідрит з розміром частинок 2—6 нм належить до типових мінералів біогенного походження.

Дослідження біомінералізації дволінійного феригідриту (2LFh) [36] показало, що вона проходить через парний біотично-абіотичний процес, у якому первинну біомінералізацію характеризують бактеріальний метаболізм, гідрогеохімія та кінетика осадження дисперсної фази, а вторинну — значення рН, за якого проходить редуктивне (відновне) розчинення феригідриту, визначне для концентрації Fe(II) у водному середовищі, а також кінетика осадження та мінеральний склад частинок.

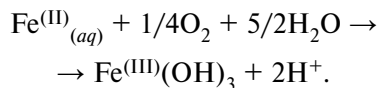
Найважливішими чинниками, що зумовлюють перебіг хімічного та мікробіологічного окиснення заліза в дисперсних фазах (мінералах) та дисперсійному середовищі (природних водах), визначено значення рН та наявність або відсутність окисника. Різні групи нейтрофільних мікроорганізмів, які швидко окиснюють Fe(II), існують у ґрунтових водах і гідротермальних джерелах [26], на дні океану поблизу місць глибоководних виливів [21] та в болотних осадах [73]. Мікроаерофільні бактерії *Gallionella spp.* та *Leptothrix spp.* асоціюються з біогенним Fh у нейтральному середовищі. У кислому середовищі швидкість окиснення Fe(II) практично не залежить від значення рН, але процес каталізують різні види залізоокиснювальних мікроорганізмів. Найбільш досліджена з них група *Acidithiobacillus spp.* (*γ-Proteobacteria*) [8]. У сильноокислих розчинах (рН 0,7—1,0) процес окиснення сульфідів за рахунок Fe(II) каталізують *Leptospirillum ferrooxidans* [68], а за значень рН 0,5 в замкненому ареолі встановлено існування та життєдіяльність архейських залізоокиснювальних бактерій *Thermoplasmales* [24].

В анаеробних умовах за нейтрального рН окиснення заліза може проходити за допомогою автотрофних бактерій, які використовують енергію світла для утримання CO₂. Цей процес може супроводжувати відновлення нітратів у межах швидкого окисно-відновного циклу Fe, в якому феригідрит, що сформувався внаслідок відновлення нітратів, у свою чергу, швидко відновлюється залізоредакційними бактеріями [67].

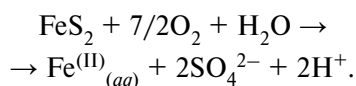
Механізм сольобілізації тривалентного заліза, яке надійшло в дисперсійне середовище,

наприклад внаслідок розчинення та вторинного осадження гетиту, визначається видом мікроорганізмів: *Shewanella* та *Geothrix* створюють на поверхні частинок хінони та/або Fe(III)-хелатори [53, 54], а *Geobacter metallireducens* необхідний прямий контакт з поверхнею феригідриту [52]. Утворення частинок феригідриту біля стінок клітин за швидкого абіотичного окиснення Fe(II) та рН 7 показано в роботі [13].

Ґрунти, поверхневі та ґрунтові води. Одним з основних процесів утворення фаз феригідриту, оксигідроксидів і оксидів заліза в природі є окиснення катіонів Fe(II). Реакція, що відбувається в результаті надходження збагачених залізом ґрунтових вод на поверхню або розчиненого кисню в ґрунтові води, в загальному вигляді описана таким рівнянням [78]:



Іншим шляхом утворення слабокристалізованих залізооксидних фаз є окиснення сульфідів, наприклад піриту, що накопичується на поверхні внаслідок видобутку корисних копалин. Продукт такого процесу — висококонцентровані сильноокислі розчини (рН ≤ 2), збагачені Fe(II) та Fe(III), переводять метали у розчинний стан, в якому вони надходять до наземних та підземних водних систем [38]. Процес описує таке рівняння [78]:



Він суттєво прискорюється завдяки змішуванню кислих дренажних і збагачених киснем поверхневих вод, також його може каталізувати дія мікроорганізмів [23].

Утворення оксидів заліза в умовах навколишнього середовища залежить від низки параметрів, зокрема температури, гідрології, значення рН, наявності розчинених іонів, природи мінералів, які входять у склад ґрунтів. Їхній вплив на кінетику осадження і морфологію оксидів та оксигідроксидів заліза є важливим для розуміння процесу формування почвогенних залізоокисневих мінералів та їх накопичення у ґрунтах [15].

Так, на процес осадження оксидів заліза у ґрунтах та кислих шахтових водах може суттєво впливати наявність сульфідних мінералів, ілюстрацією чого є дослідження ролі домішки сфалериту на фазові перетворення феригідри-

ту в кислому середовищі (рН 1,9—3,5) за умов повільного перетворення феригідриту на гетит [43]. Результати показали, що без домішки сфалериту за значень рН 3,5 у системі переважає дволінійний феригідрит [15], зменшення значення рН призводить до появи на дифрактограмі рефлексів гетиту, якщо ж рН становить 2,86—1,9, ступінь кристалічності гетиту зростає. В осаді, отриманому за значення рН 1,9, домішки 2LFh незначні, їх наявність у фазовому складі була встановлена лише теоретично [44]. У зразках, отриманих у присутності золю ZnS ($C_{\text{ZnS}} = 10 \text{ г/дм}^3$), головною фазою у складі осаду є гематит. Згідно з даними РФА, продукт фазових перетворень чистого феригідриту характеризується меншою кристалічністю, ніж структури гетиту та гематиту, отримані з додаванням у систему сфалериту.

На відміну від більшості сполук, які призупиняють фазові перетворення феригідриту на гетит або гематит під час їх адсорбції на поверхню Fh [15], сфалерит, навпаки, прискорює цей процес: частинки феригідриту адсорбуються на поверхні сфалериту, призводячи до окиснювального розчинення ZnS з одночасним відновленням Fe³⁺ на поверхні феригідриту [47]. Додавання в систему частинок ZnS призводить до того, що більше заліза, наявного у розчині, може бути включено в осадження термодинамічно стабільніших фаз гетиту та гематиту. Механізм окисно-відновної реакції в загальному вигляді описує таке рівняння [16]:



Сульфіди, що надходять до річкових пойм, теж можуть окиснюватися хімічним та мікробіологічним шляхом, переходити в фази сульфатів, оксидів, гідро- та оксигідроксидів [9]. Внаслідок ерозії та міграції ці біологічно активні та токсичні речовини потрапляють в річкові води, що може загрожувати живим організмам, в тому числі й людині.

Слід звернути увагу на те, що кількість феригідриту, який переноситься ріками у суспендованому стані, визначається кліматичними умовами. Наприклад, басейн Амазонки (тропічний клімат) являє собою гігантський колектор продуктів вивітрювання та ерозійного матеріалу — латеритів різного ступеня деструкції внаслідок проходження гідроморфних, елювіальних та підзольних процесів.

Транспорт заліза (<95 %) проходить у складі колоїдної фракції >0,2 мкм, в якій переважають частинки феригідриту розміром 2–5 нм (35–65 мас. %), асоційованого з органічною речовиною [6].

Дослідження різних горизонтів пойменних ґрунтів з метою встановлення умов зв'язування важких металів природними сполуками або їх транспорту у водні системи показало, що серед окиснених заплавних осадових As, Cu, Pb та Zn накопичуються у формі сульфатів (Pb знаходиться частково у ярозиті), а також гідратованих оксидів на поверхні та у структурі двота шестилінійного феригідриту (відповідно, 2LFh і 6LFh) [37]. В умовах окиснення такі сполуки досить стійкі, але в донних річкових осадах за безкисневих умов вони перетворюються на вторинні сульфідні (халькопірит та сфалерит у формі нанокластерів), які можуть стати реакційно здатними в присутності мікроорганізмів. Зокрема, відновлення феригідриту в морських та озерних осадах, які містять біогенний H_2S , з утворенням FeS відбувається під впливом сульфатредукуючих бактерій, при цьому біогенні сульфідні заліза відіграють роль своєрідних біомаркерів [41].

Нанорозмірні фази обводнених оксидів заліза є важливою складовою багатьох типів ґрунтів, але їх дослідження ускладнюється низьким ступенем кристалічності та присутністю інших дисперсних мінералів [45]. Розглядаючи властивості феригідриту в складі ґрунтів варто зупинитися на кількох аспектах, зокрема проблемі руйнування структури ґрунту.

Зв'язок між наявністю у ґрунтах оксидів заліза та стійкістю ґрунтових агрегатів детально розглянуто у наукових публікаціях останніх двох-трьох десятиріч. Згідно з [20], головними чинниками, які можуть підвищувати стійкість ґрунтів за рахунок частинок феригідриту, є механізм утворення Fh, ступінь його кристалічності та розмір частинок, значення рН та іонний склад ґрунтових розчинів, присутність молекул органічних речовин.

Експериментальні дослідження впливу феригідриту на стабільність ґрунтових агрегатів у присутності органічних речовин і глинистих мінералів показали [66], що Fh надає їм стійкості в умовах кислого середовища за рахунок електростатичної взаємодії з іншими мінералами ґрунтів. За низьких значень рН частинки Fh мають сумарний позитивний заряд, що призводить до утворення електростатичного

зв'язку з негативно зарядженими частинками ґрунту, внаслідок чого підвищується стійкість агрегатів. Навпаки, в лужному середовищі частинки Fh набувають негативного заряду, відштовхуються від негативно заряджених частинок ґрунту та руйнують агрегати. Для ефективної ремедіації (покращення структури) кислих ґрунтів рекомендовано додавати в них $3,36\text{--}16,80\text{ мг}\cdot\text{га}^{-1}$ частинок феригідриту на глибину $\sim 2,5\text{ м}$.

Взаємодія феригідриту з розчинною органічною речовиною ґрунтів може відбуватись за двома механізмами: адсорбції або співосадження, які регулюють хімічний склад Fh. Порівняння хімічного складу феригідриту після співосадження та адсорбції витяжки з лісового ґрунту та сульфатованого лігніну [27] показало фракціонування органічних речовин: феригідрит, асоційований з лісовим ґрунтом, адсорбує маннозу та глюкозу, а фукозу, арабінозу, ксилозу та галактозу залишаються в розчині. Під час контакту з розчином лігніну феригідрит збагачується його ароматичними складовими, але співвідношення фенольного вуглецю до ароматичного є нижчим, ніж у вихідному лігніні. Водночас розчинені органічні речовини осадових та ґрунтових впливають не тільки на хімічний склад феригідриту, але й на його кристалічну структуру. Так, контакт частинок 2LFh з екстрактом лісового гумусу призводить до зменшення їх розміру, збільшення міжплощинних відстаней і деформації кристалічної структури (розвпорядкування $Fe(O, OH)_6$ октаедрів, які складають структуру феригідриту) [28].

Феригідрит, в числі інших дисперсних (окси)гідроксидів та оксидів заліза, належить до природних пігментів, які можуть визначати колір ґрунтів. Зміна забарвлення ґрунтів, які містять частинки Fh, зумовлена, в окремих випадках, його фазовими перетвореннями на гематит, гетит і магеміт, що було простежено для 2LFh у відносно вологому кліматі Данії [56]. Походження такого феригідриту пов'язане з фільтраційними водами, насиченими Fe(II), і асоційоване з осадами, які містять від 25 до 100 % Fh.

Показово, що утворення та накопичення хімічно чистого феригідриту в природних умовах у кількості, достатній для практичного використання, дуже рідкісне через нестійкість та хімічну активність мінералу. Поодинокі нагромадження чистого Fh пов'язуються саме з

фільтрацією води, як, наприклад, зі збагачених залізом чистих охрових осадів (водосховище *Zlaté Hory (Czech Republic)*) [29]. Дослідження мінералогічних і фізико-хімічних властивостей осадів *Zlaté Hory* показали, що головна мінеральна фаза (~96 мас. %) представлена слабокристалізованими частинками 2LFh розміром 2—6 нм, які утворюють глобулярні агрегати розміром ~150 нм з пророслими голкоподібними невпорядкованими нанокристаллами гетиту. Площа поверхні таких агрегатів дорівнює $270 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Феригідрит-гетитовий осад містить SiO_2 ~3 %; Zn ~1300 мкг/г; вміст розсіяних та рідкісноземельних елементів становить ~100 мкг/г. Завдяки високій каталітичній активності Fh зі *Zlaté Hory* використовується для розкладу перекису водню та як прекурсор для термічного твердофазного синтезу стійких композитів ($\alpha\text{-Fe-FeO}$), ефективного засобу для очищення ґрунтових вод [29].

Еоловий пил, айсбергові та гляціальні осад.

Кількість заліза, що надходить в океан у розчинному стані, втричі вища від кількості, що потрапляє туди в складі частинок (феригідриту, лепідокрокиту, гетиту і гематиту) з водами рік, глетчерів та еоловим пилом [60].

Частинки залізоокисневих фаз, зокрема гетиту і феригідриту, які транспортуються з материків у стані аерозолів, відіграють меншу роль у глобальному транспорті залізоокисневих фаз, але їх надходження у відкритий океан може суттєво обмежувати ріст фітопланктону, сприяти відтоку CO_2 з атмосфери і, таким чином, змінювати клімат Землі [72]. На фізико-хімічні властивості частинок феригідриту, що мігрують у вигляді аерозолів, суттєво впливає хімічний склад і значення рН аерозольних і хмарових вод. Останнє може змінюватися від сильно кислих (<1, внаслідок присутності CO_2 , NO_x [81]) до нейтральних, утворених завдяки надходженню NH_3 та випарених з морської води частинок солей [71]). У зв'язку з тим, що зміна мінерального складу, структури та морфології частинок феригідриту може відбуватись безпосередньо під час масопереносу шляхом реакцій розчинення та вторинного осадження, було висунуто гіпотезу щодо зростання хімічної та біологічної активності частинок, які надходять в океан, порівняно з вихідним матеріалом еолового пилу [17, 19]. Перевірку цієї гіпотези проведено в роботі [72]: досліджено зміни мінерального

складу та хімічної активності залізовмісних мінералів, відібраних з пилу Сахари, як найбільшого джерела мінеральних аерозолів. Результати моделювання процесу хмаропереносу показали, що частинки чистого гетиту дійсно частково перейшли у феригідрит внаслідок реакції розчинення — переосадження. Феригідрит утворював самостійні агрегати або локалізувався на поверхні залишків гетиту. Іншим важливим процесом перетворення гематиту на феригідрит за таких умов є фотохімічні реакції.

Залізо гляціального та айсбергового походження надходить у океан внаслідок переважно фізичної ерозії у стані нерозчинних частинок, які накопичуються в льоді завдяки еоловому пилу і прибережним водам, збагаченим нерозчинним матеріалом [18]. Осад гляціального типу зазвичай містять частинки феригідриту та інших оксигідроксидів заліза, які належать до вторинних мінералів, утворених внаслідок вивітрювання сульфідів, карбонатів, олівінів, піроксенів, що потрапляють в талі води, а потім остаточно замерзають у льоді. Транспорт такого матеріалу до океану проходить у замороженій матриці, тому його фазові перетворення мінімальні. В багатьох роботах звернуто увагу на чітку кореляцію між вмістом оксигідроксидів заліза і площею поверхні осадів морських басейнів.

Як правило, залізоокисневі сполуки утворюють окрему фракцію на поверхні кварцу та глинистих мінералів, складену з індивідуальних частинок, агрегатів та/або шарів з обмеженою площею [59]. Так, дослідження фазового складу і морфології частинок з гляціальних відкладів з альпійських, арктичних та антарктичних льодовиків [64] показало, що слабокристалізований феригідрит утворює індивідуальні сферичні чи еліпсоїдальні частинки розміром 5—10 нм та їх агрегати, які перебувають у вільному (незв'язаному) стані або закріплені на поверхні кварцу та глинистих мінералів (рис. 1). Крім того, феригідрит може заповнювати мезопори на поверхні глинистих мінералів [61]. Наявність кластерів феригідриту еолового походження розміром 5—10 нм встановлено також у зразках, відібраних з айсбергів Антарктики та глетчерів Антарктиди [63]. На рис. 2 наведено агрегати феригідриту (в еліпсах) та нанопалички гетиту (в шестикутниках), які силами електростатичного притягання зв'язані з частинками алюмосилікатів.

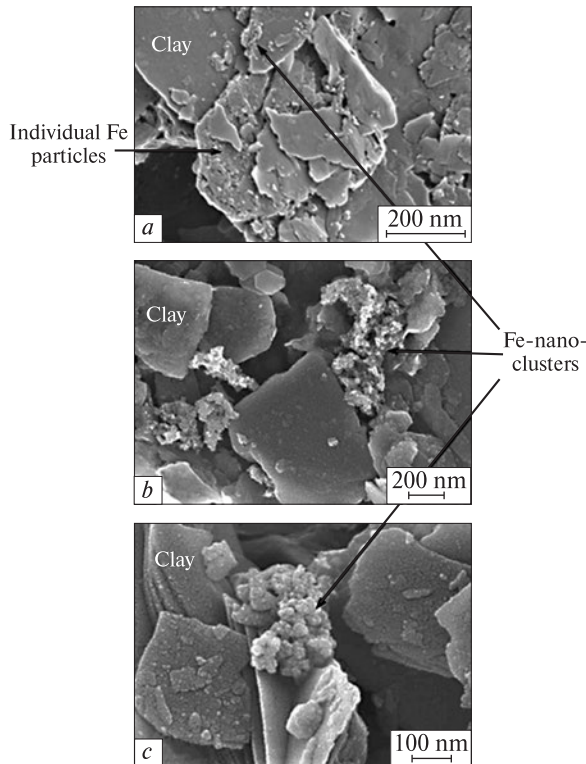


Рис. 1. FEG-SEM зображення високої роздільної здатності <2 мкм фракції гляціальних осадів з: a — Finsterwalderbreen, b — Canada Glacier, c — Les Bossons, на яких показано тісну асоціацію глинистих мінералів з кластерами (окси)гідроксидів заліза та наночастинками [64]

Fig. 1. High-resolution FEG-SEM images of the <2 μm fraction of glacial sediments from: a — Finsterwalderbreen, b — Canada Glacier, and c — Les Bossons showing the intimate association of clays and iron (oxyhydr)oxide clusters and nanoparticles [64]

Колоїднохімічний механізм фіксації частинок феригідриту глинистими мінералами та іншими алюмосилкатами може реалізуватися як за рахунок взаємодії ближнього порядку — хімічними зв'язками, що утворюються внаслідок іонізації поверхневих груп, так і взаємодії дальнього порядку — силами Ван-дер-Ваальса та електростатичним притягінням (диполь-дипольною взаємодією або взаємодією подвійних електричних шарів) [64]. В останньому випадку процес визначається знаком заряду частинок феригідриту. Водночас точка нульового заряду (ТНЗ) феригідриту дорівнює 7,8–7,9, а значення рН талих гляціальних вод знаходиться в діапазоні 6,5–8,5 [62]. Електрокінетичний потенціал частинок може знаходитися в діапазоні від +70 до –70 мВ. Поверхневий заряд частинок Fh також визначається

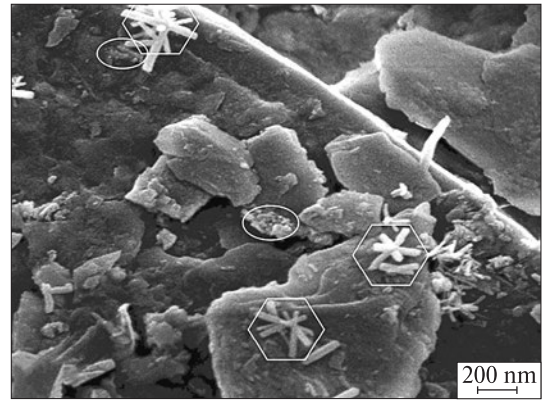


Рис. 2. Наночастинки Fe-оксигідроксидів зі зразків айсбергів, Seymour Island, Antarctica [63]

Fig. 2. Nanoparticulate Fe oxyhydroxides in iceberg sample, Seymour Island, Antarctica [63]

специфічною адсорбцією аніонів Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , присутніх у талих водах гляціального походження [12], а також адсорбцією органічних речовин або наявністю різних домішок у фазі Fh [15]. Відповідно, частинки феригідриту з позитивним ζ -потенціалом притягуються до негативно заряджених частинок (алюмо)-силікатів або відштовхуються від них за умов негативного ζ -потенціалу. Встановлено також, що частинки феригідриту утримуються на поверхні алюмосилікатів у складі гляціальних осадів протягом всієї міграції до надходження в океан. Враховуючи те, що сила водневого зв'язку становить 10–40 кДж/моль, а сила диполь-дипольної взаємодії — ~200 кДж/моль, що в 10^2 – 10^3 разів сильніше за Ван-дер-Ваальсову взаємодію, більш ймовірним визнано зв'язок феригідриту з гідроксильними групами кварцу та алюмосилікатних мінералів через поверхневе комплексоутворення або водневий зв'язок.

Специфіку просторово орієнтованої взаємодії між феригідритом і глинистими мінералами (каоолінітом) визначає геометрія та заряд окремих площин поверхні каоолініту, а також значення рН дисперсійного середовища, в якому знаходяться частинки. Каоолініт характеризується малим зарядом граней кристала за всіх значень рН, відмінних від ТНЗ, при цьому малий позитивний заряд нижче ТНЗ пов'язаний з наявними на його поверхні алюмінільними групами, а дещо більший негативний заряд вище ТНЗ — з сіланоільними групами. Деякі види каоолініту характеризуються наявністю малого постійного негатив-

ного заряду [10], локалізованого на базисній площині та зумовленого ізоморфними заміщеннями алюмінію силіцієм.

Під час утворення феригідриту в присутності частинок каолініту (змішування частинок каолініту зі свіжогідролізованим розчином $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ за рН 3 і діаліз суміші за рН 6), феригідрит накопичується на базальній площині каолініту спочатку як окремі сферичні частинки. Потім вони зв'язуються у желеподібну сітку, а згодом формують шари на поверхні каолініту [69]. Навпаки, під час діалізу суспензії феригідриту та каолініту Fh не сорбується на поверхні каолініту і перебуває у вигляді окремих агрегатів. Внаслідок змішування суспензій каолініту та феригідриту за значення рН 9 (без діалізу) Fh утворює агрегати діаметром 25–40 нм, що не асоційовані з поверхнею каолініту. Вірогідно, відсутність взаємодії частинок феригідриту з поверхнею граней каолініту пояснюється подібними електрокінетичними властивостями цих мінералів у всьому діапазоні значень рН. Стійка асоціація феригідриту з каолінітом виникає лише під час вторинного осадження Fh з розчинів на поверхні частинок глинистого мінералу.

Слід звернути увагу й на те, що феригідрит у структурі глетчерів та айсбергів знаходиться у біологічно інертному стані, активність може виникнути лише після видалення частинок з осаду. Наночастинки, накопичені в льоді, транспортуються в айсбергах від берегів, під час їх танення біологічно досягне залізо надходить у відкритий океан і гетит та гематит насичують залізом глибоководні шари, а феригідрит — поверхневі [63]. Дослідження морських діатомових водоростей показали, що саме частинки розміром 2–16 нм слабоокристалізованого нестійкого феригідриту, на відміну від гематиту та гетиту, постачають залізо для росту клітин, що підтверджує припущення [79] про зростання біологічної активності мінералів разом зі зниженням їх термодинамічної стійкості. З іншого боку, дослідження прямого поглинання дисперсних оксидів та гідроксидів заліза міксотрофним фітопланктоном показало, що феригідрит споживає лише вид *Ochromonas sp.* [55].

Гідротерми. Найсприятливіші умови формування осадів феригідриту пов'язані з наземними, мілко- та глибоководними (океанічними) гідротермами. Джерелом мілководних гідротермальних виливів можуть бути ґрунтові

води атмосферного походження (метеорні), морські, реліктові або ювенільні (магматичні) води [58]. Внаслідок їх змішування формуються хімічний та ізотопний склад, температурний профіль і газова складова гідротермальних флюїдів. Активні гідротермальні глибоководні системи, розташовані вздовж серединно-океанічних хребтів, у котловинах острівних дуг та схилах мілин, формують флюїди з морської води, тоді як живлення наземних гідротермальних систем відбувається переважно за рахунок метеорних вод [34].

Прикладом мілководних гідротерм є виливи в районі *Champagne Hot Springs, Dominica*, які утворюються під час змішування метеорних та морських вод [48]. Температура флюїдів становить 41–71,4 °С; значення рН дорівнює 5,95–6,15; швидкість потоку $\geq 0,4$ л/хв. Порівняно з іншими осадовими породами *Карибського басейну*, гідротермальний осад збагачений на Na, Fe, As і Sb та збіднений на Mn. Максимальний вміст Fe — 38,75 %, As — 1880 мкг/г. До складу флюїдного газу входить від $V_{\text{зар}}$ %: CO_2 — 74–93; N_2 — 4–21; H_2S — 1,6–3,9; CH_4 — 0,15; HCl — 0,73; O_2 — 0,07; Ar — 0,46; сума He, H_2 і CO — від 0 до 0,003. За таких умов проходить формування 2LFh, який домінує у мінеральному складі осадів. Механізм утворення 2LFh пов'язаний зі швидким окисненням Fe(II) виливних вод киснем, розчиненим у морській воді. Морфологія частинок Fh залежить від відстані до джерел виліву: за 2 м він утворює тонкий шар на поверхні вулканічних порід, з наближенням до джерела його товщина досягає ≥ 5 см. Частинки Fh складають сферичні агрегати діаметром ~2 мкм. Згідно з даними рентгенофазового аналізу, Si, наявний у виливних розчинах, входить до кристалічних ґраток феригідриту та перешкоджає його подальшим фазовим перетворенням. Арсен, наявний у складі виливних вод, зв'язується феригідритом за сорбційним механізмом і може входити до його структури як As(III), так і As(V) за молярного співвідношення As/Fe від 0,45 до 0,72 [51].

Система глибоководних гідротерм тягнеться вздовж серединних океанічних хребтів Тихого та Атлантичного океанів. Гідротермальні флюїди збагачені Fe(II) та сульфідами і мають середню температуру 200–400 °С [76]. Змішування гарячих флюїдів з холодними водами океану та життєдіяльність мікроорганізмів призводять до формування дисперсних окси-

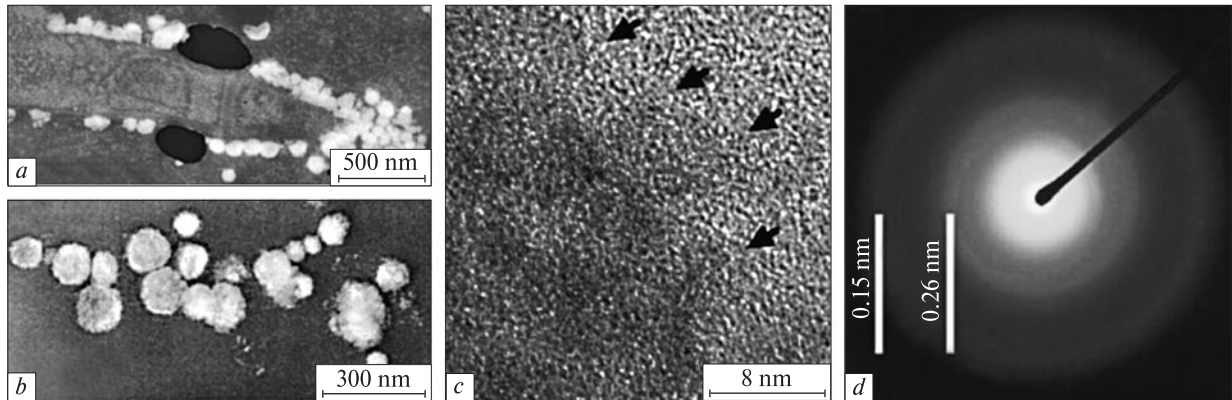


Рис. 3. Кластери 2LFh: *a* — TEM-мікрофотографія забарвленого тонкого зрізу *R. exoculata* з гідротермального джерела, кластери (світлі) контрастують з поверхнею бактерій; *b* — те саме, за більшої роздільної здатності, кластери не закріплені на стінках бактеріальних клітин; *c* — HREM зображення грані кластера з незабарвленої області, стрілками відмічені оксиди заліза; *d* — вибрана область дифрактограми кластера, дослідженого в секції скапогнатиту [35]

Fig. 3. 2LFh clusters: *a* — TEM micrograph of a stained thin section from the hydrothermal vent sp. *R. exoculata*, clusters are clearly visible in bright contrast at the surface of the bacteria; *b* — TEM micrograph from a stained thin section at higher magnification, clusters do not appear to be attached to the bacteria cell-wall in this area; *c* — HREM images from the edge of cluster for an unstained section, arrows indicate the iron oxides; *d* — selected area electron diffraction pattern from cluster observed in the scaphognatite section [35]

дів, сульфідів, сульфатів, карбонатів, гідроксидів та силікатів. Феригідрит з районів гідротермальних джерел має мікробіальну форму й утворюється, наприклад, внаслідок дії залізоокиснювальних бактерій, як *Leptothrix ochracea*, *Gallionella ferruginea* та *PVI* [76]. Цей процес на дні океану може відбуватись у планетарному масштабі. Слабоокристалізований 2LFh (рис. 3) як продукт фазоутворення глибинних гідротермальних систем характеризується співвідношенням $Fe^{3+}/\Sigma Fe \sim 0,6$ та локалізується на поверхні мікроорганізмів, пов'язаних з *Rimicaris exoculata* [35] і може бути прекурсором магнетиту біогенного походження. Слід підкреслити, що *Rimicaris exoculata* — основний вид мікроорганізмів у гідротермах Серединно-Атлантичного хребта (*Mid-Atlantic Ridge*), продуктом метаболізму якого є слабоокристалізований 2LFh. Дослідження показали, що потрійний мінеральний шар в sh. *Rimicaris exoculata* складений агрегатами наночастинок 2LFh і вміщує інші елементи: Si, Ca, Mg, S та P (переважно у формі силікатів, сульфатів та фосфатів), що сприяють стабілізації феригідриту [14]. Вірогідно, феригідрит, утворений у районах океанічних гідротерм, має переважно біогенне походження.

Накопичення феригідриту на дні океану пов'язується також з мікробіологічною деструкцією цинк- та мідевмісних сульфідних мінералів, утворених у районах підводних океа-

нічних хребтів (*Juan de Fuca Ridge*) внаслідок змішування вод гідротерм, які містять $0,007\text{--}25 \text{ мМоль}\cdot\text{кг}^{-1} \text{ Fe(II)}$ [33], з холодними насиченими розчиненим киснем водами океану. Даній екосистемі притаманні численні хімічні реакції, каталізовані мікроорганізмами [7]. Асиміляція сульфідних мінералів глибоководними мікробними організмами [22] пов'язується з гідролізом Fe(III) та полімеризацією залізоокисневої біоплівки в присутності значної кількості Fe-комплексуювальних лігандів, які, з одного боку, забезпечують надходження Fe(II) до поверхні оксидів, а з іншого — обмежують кристалізацію оксигідроксидів заліза у структурі біоплівки [75].

Дослідження кінетики деструкції сульфідів мікроорганізмами показало [25], що їх щільність на сульфідних мінералах океанічного дна за два місяці становить $7\text{--}50 \cdot 10^4$ клітин на мм^2 . Подальше зростання популяції спричинює початок розчинення сульфідних мінералів (піротин > пірит) і утворення пор у сульфідних агрегатах, а далі відбувається формування насиченої киснем та залізом біоплівки, на поверхні якої ідентифікуються частинки 2LFh.

Особливості процесу утворення гідротермального феригідриту в районах виходу збагачених залізом поверхневих джерел (*Йеллоустонський національний парк (США)* та *Колорадо*) з метою моделювання умов зародження пер-

винного життя, зокрема на Марсі вивчали [77]. Феригідрит є головною фазою безпосередньо біля виходу джерел, де він утворює натічні відкладення та вкриває поверхню агломератів, в ядрі яких знаходяться гетит, гематит або сидерит.

Феригідрит як продукт корозії заліза в природі. Типовими дисперсними мінералами, що утворюються на поверхні заліза та сталей за умов обмеженого надходження окисника та помірної температури є фази Fe(II)-Fe(III) шаруватих подвійних гідроксидів (*Gren Rust*), лепідокрокіту, гетиту та магнетиту [74]. Вірогідно, феригідрит як продукт корозійного процесу вперше був досліджений в роботі Sh. Miyake у 1939 р. Утворення переважно 2LFh в корозійних системах можливе лише за обмежених фізико-хімічних умов: наприклад, на поверхні сталевих труб, які контактують з чистою (питною) водою за окисних умов [15, 65]. Феригідрит входить до складу пористого шару корозійних продуктів всередині труб питного водопостачання [70] і утворюється внаслідок контакту поверхні сталевих труб з насиченою киснем водою. У відновних умовах стійкість феригідриту до фазових перетворень порівняно з оксигідроксидами заліза (лепідокрокітом та гетитом) мінімальна. Структуру та властивості Fh такої природи досліджено за допомогою комплексу сучасних фізико-хімічних методів у роботі [11].

На сьогодні до інноваційних впроваджень належать і технології створення підземних проникних реактивних бар'єрів (ПРБ), які

можуть бути ефективно застосовані для вилучення та переведення в стійку форму високомобільних шкідливих речовин, що мігрують у ґрунтових водах [30]. Принцип дії ПРБ полягає у спрямованому проведенні окисно-відновної реакції між первинними продуктами корозії заліза та сталей — Fe(II)-Fe(III) шаруватими подвійними гідроксидами (ШПГ) та окисненими формами низки хімічних елементів — As, Cr, U, Tc, Np, Se, Sb [2]. Внаслідок цього ШПГ окиснюються з утворенням магнетиту або інших мінералів, які містять у своєму складі Fe(III), а окиснені компоненти навколишнього середовища відновлюються з переходом у менш токсичний стан і, зазвичай, втрачають мобільність, осаджуючись у формі дисперсних фаз.

Феригідрит теж входить до складу продуктів корозійного процесу в системі ПРБ: він утворює тонку плівку на поверхні Fe⁰ до початку реакції з компонентами навколишнього середовища. Більше того, утворений за окисних умов та стабілізований адсорбованими Si, PO₄ та SO₄ феригідрит є повсюдною дрібнодисперсною фракцією осадів з ПРБ, яка асоціює з Si, Ca, Cr [32]. Частинки феригідриту (<0,1 мкм) осаджуються на відстані від поверхні Fe⁰. Ефективність Fe⁰-ПРБ може зберігатися протягом тривалого часу у слабоокиснених ґрунтових водних системах завдяки сприятливим умовам для утворення феригідриту. В умовах обмеженого окиснення можливе припинення процесу внаслідок утворення магнетиту на поверхні металічного заліза.

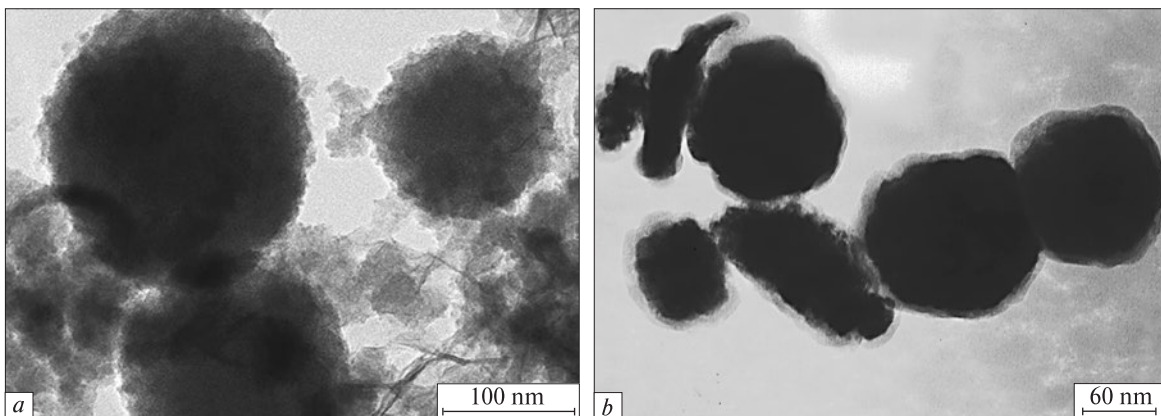


Рис. 4. Феригідрит, утворений: *a* — на поверхні металічного заліза в фільтрах для очищення води, яке контактує з розчином Na₂CO₃ та кремнієм [40]; *b* — на поверхні сталевго електрода, який контактує з киснем повітря і розчином Fe₂(SO₄)₃ [5]

Fig. 4. Ferrihydrite: *a* — that form in the filter system if the water contains sodium bicarbonate and silicon [40]; *b* — that form on the steel surface contacted with air oxygen and Fe₂(SO₄)₃ solution [5]

Формування феригідриту в системах Fe^0 -ПРБ дає змогу зв'язувати шкідливі речовини не тільки за окисно-відновним механізмом, а й за сорбційним, що суттєво розширює варіанти їх застосування. Моделювання процесу зв'язування фазою феригідриту низки металів, зокрема As, Cu, Cd та Zn в системах ПРБ підтверджено результатами експериментальних досліджень у природних умовах, а моделювання адсорбції Hg та Ni не відповідає даним експерименту [80]. Додавання в фільтраційні конструкції металічного заліза (скрапу) призводить до утворення сорбційноактивних залізоокисневих фаз, в тому числі й феригідриту (рис. 4, а), що покращує ступінь очищення води від арсену [40].

Феригідрит утворюється також як продукт атмосферної корозії. Зокрема, фазу Fh було ідентифіковано та досліджено в складі шару іржі на конструкціях внутрішнього оздоблення архітектурних пам'ятників XV ст. [50]. Фазовий (мінеральний) склад продуктів атмосферної корозії за умов відкритого повітря визначений кліматом, в якому вона відбувається. Зокрема, на поверхні зразків вуглецевої сталі з Антарктики (полярний клімат) феригідрит складає лише незначну домішку до фази лепідокрокіту, в той час як на поверхні зразків з о-ва Пасхи (субтропічний клімат) феригідрит є головною фазою [46].

Корозія заліза та сталей у природних умовах, зазвичай, проходить за участю мікроорганізмів. Дослідження кінетики біомінералізації продуктів корозійного процесу на сталі за участю чистої культури металвідновлювальних бактерій *Shewanella putrefaciens* в анаеробних умовах показало [42], що ініційована дією мікроорганізмів зміна морфології частинок феригідриту, зменшення їх розміру, фазове перетворення візуально простежуються після 48 год контакту, суттєве зростання популяції мікроорганізмів проходить за 72 год, старіння частинок феригідриту триває до 190 год. За вісім діб повністю, до катіонів Fe^{2+} , розчиняються поверхневі фази феригідриту і гетиту. У складі продуктів корозійного процесу в аеробній зоні міститься до 30 % феригідриту [30]. Типовими мікроорганізмами за таких умов є *Gallionella ferruginea*.

Проведене нами вивчення процесів утворення нанорозмірних частинок залізооксидних та залізгидроксидних мінералів на поверхні сталі дало змогу встановити головні

чинники, які сприяють утворенню на ній зародкової фази феригідриту, а саме: 1) примусове окиснення поверхні, яка контактує з водним дисперсійним середовищем та киснем повітря [1, 4]; 2) контакт поверхні сталі з водним дисперсійним середовищем, що містить гідролізовані форми тривалентного заліза [5]. У першому випадку механізм утворення фази феригідриту пояснено швидким окисненням продуктів анодного розчинення сталі — катіонів Fe^{2+} та надходженням у зону реакції (в поверхневий приелектродний простір) продуктів катодного процесу — іонів гідроксилу, що спричиняє гідроліз $Fe(III)$ та складає сприятливі умови утворення зародкової фази, яка містить у своєму складі виключно катіони Fe^{3+} , тобто феригідриту. В іншому випадку утворення феригідриту пов'язане з кінетикою процесу: контакт поверхні сталі з катіонами Fe^{3+} розчину випереджає анодне розчинення заліза і надходження в реакційний простір катіонів Fe^{2+} , тобто в процесі утворення зародкової фази на поверхні сталі бере участь саме $Fe(III)$ в іонній або гідролізованій (завдяки катодному гідроксилу) формі [1]. На рис. 4, б представлені SEM мікрофотографії частинок феригідриту, утворені на поверхні сталі. Їхні фазові перетворення на гетит і/та гематит чи магнетит шляхом взаємодії з катіонами Fe^{2+} пов'язані з процесами дегідратації та поліконденсації [1].

Висновки. 1. Феригідрит є природним дисперсним мінералом, який відіграє ключову роль у глобальних гео- та біогеохімічних циклах заліза. В природі він наявний переважно у водному середовищі: наземних та ґрунтових водах, пойменних та болотних відкладах, морських та наземних гідротермальних виливах. Найбільшим сховищем дисперсного заліза, в тому числі й феригідриту, вважаються океани, накопичення в яких відбувається за рахунок айсбергів, гляціальних осадів, еолового пилу та виносу з континентального шельфу або з континентів. Природні процеси утворення, фазових перетворень та руйнування феригідриту тісно пов'язані з життєдіяльністю мікроорганізмів, які каталізують окисно-відновні реакції за аеробних і анаеробних умов.

2. Феригідрит не належить до типових продуктів корозійного процесу заліза та сталей у природі, але відіграє ключову роль за специфічних умов, які складаються, наприклад, в системах проникних реактивних бар'єрів та в

трубах питного водопостачання, а також на поверхні сталевих конструкцій в умовах субтропічного клімату. Визначальний чинник формування фази феригідриту на поверхні заліза — її примусове окиснення, контакт з розчинами, що містять розчинні форми тривалентного заліза або діяльність залізоокиснювальних бактерій.

У третій частині дослідження будуть висвітлені процеси та механізми зв'язування феригідритом низки токсичних і високомобільних речовин (арсеніти та арсенати, ураніл, фосфати, важкі метали, органічні молекули), що наявні у природних об'єктах або надходять у навколишнє середовище внаслідок антропогенної діяльності.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лавриненко Е.Н. Роль катионов железа дисперсионной среды при образовании железо-кислородных структур в системах на основе железа и углерода // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии : Сб. науч. тр. — 2008. — № 6 (спец. вып. 2). — С. 529—550.
2. Лавриненко Е.Н. Fe(II)-Fe(III) слоевые двойные гидроксиды (*Green Rust*). Ч. 2. Формирование в природных условиях, фазовые трансформации и взаимодействие с компонентами окружающей среды // Наноструктур. материаловедение. — 2009. — № 4. — С. 16—53.
3. Лавриненко О.М. Феригідрит : лабораторний синтез, структура та фазові перетворення // Мінерал. журн. — 2011. — 33, № 4. — С. 12—26.
4. Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Мамуня С.В. Локалізація процесів формування нанорозмерних залізо-кислородних структур в системі Fe⁰ — H₂O — O₂ // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии : Сб. науч. тр. — 2005. — 3 (2). — С. 511—519.
5. Прокопенко В.А., Лавриненко Е.Н., Мамуня С.В. Процес фазоформування в системі Fe⁰ — H₂O — O₂ в присутстві катионів заліза. 2. Система Fe⁰ — H₂O — O₂ — Fe₂(SO₄)₃ // Коллоид. журн. — 2007. — 69, № 1. — С. 88—95.
6. Allard T., Menguy N., Salomon J. et al. Revealing forms of iron in river-borne material from major tropical rivers of the Amazon Basin (Brazil) // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 2004. — 68, No 14. — P. 3079—3094.
7. Bach W., Hayes J.M., Huber J.A. et al. Energy in the dark : Fuel for life in the deep ocean and beyond // *EOS.* — 2006. — 87. — P. 73—78.
8. Baker B.J., Banfield J.F. Microbial communities in acid mine drainage // *FEMS Microbiol. Ecol.* — 2003. — 44. — P. 139—152.
9. Bigham J.M., Nordstrom D.K. Iron and aluminum hydroxysulfates from acid sulfate water // *Sulphate Minerals : Crystallography, Geochemistry, and Environmental Significance* / Ed. C.N. Alpers et al. : Revs in Mineralogy. — 2000. — 40. — P. 351—403.
10. Bolland M.D.A., Posner A.M., Quirk J.P. pH independent and pH dependent surface charges on kaolinite // *Clays and Clay Miner.* — 1980. — 28. — P. 412—418.
11. Borch T., Camper A.K., Biederman J.A. et al. Evaluation of Characterization Techniques for Iron Pipe Corrosion Products and Iron Oxide Thin Films // *J. Environ. Eng.* — 2008. — 10. — P. 835—844.
12. Brown G.H. Glacier meltwater hydrochemistry // *Appl. Geochem.* — 2002. — 17. — P. 855—883.
13. Châtellier X., Fortin D., West M. et al. Effect of the presence of bacterial surfaces during the synthesis of Fe-oxides by oxidation of ferrous ions // *Eur. J. Mineral.* — 2001. — 13. — P. 705—714.
14. Corbari L., Cambon-Bonavita M.-A., Long G.J. et al. Iron oxide deposits associated with the ectosymbiotic bacteria in the hydrothermal vent shrimp *Rimicaris exoculata* // *Biogeosci.* — 2008. — 5. — P. 1295—1310.
15. Cornell R.M., Schwertmann U. The iron oxides : structure, properties, reactions, occurrence and uses. — 2nd ed. — Weinheim (German) : Wiley-VCH, 2003. — 703 p.
16. Crundwell F.K. Kinetics and mechanism of oxidative dissolution of a zinc sulfide concentrate in ferric sulfate solutions // *Hydrometallurgy.* — 1987. — 17. — P. 369—384.
17. Cwiertny D.M., Baltrusaitis J., Hunter G.J. et al. Characterization and acid-mobilization study of iron-containing mineral dust source materials // *J. Geophys. Res.* — 2008. — 113. — D05202. — doi : 10.1029/2007JD009332.
18. de Baar M.J.W., de Jong J.T.M. Distribution, sources and sinks of iron in seawater // *The Biogeochemistry of Iron in Seawater* / Eds D.R. Turner, K.A. Hunter. — New York : Wiley, 2001. — P. 123—253.
19. Desboeufs K.V., Losno R., Colin J.L. Factors influencing aerosol solubility during cloud processing // *Atmos. Environ.* — 2001. — 35. — P. 3529—3537.
20. Duiker S.W., Rhoton F.E., Torrent J. et al. Iron (hydroxide) crystallinity effects on soil aggregation // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* — 2003. — 66. — P. 606—611.
21. Edwards K.J., Bach W., McCollom T.M., Rogers D.R. Neutrophilic iron-oxidizing bacteria in the ocean : their habitats, diversity, and roles in mineral deposition, rock alteration, and biomass production in the deep-sea // *Geomicrobiol. J.* — 2004. — 21. — P. 393—404.
22. Edwards K.J., Bach W., McCollom T.M. Geomicrobiology in oceanography : microbe-mineral interactions at and below the seafloor // *Trends Microbiol.* — 2005. — 13. — P. 449—456.
23. Edwards K.J., Bond P.L., Druschel G.K. et al. Geochemical and biological aspects of sulfide mineral dissolution : lessons from Iron Mountain // *California. Chem. Geol.* — 2000. — 169. — P. 383—397.
24. Edwards K.J., Bond P.L., Gihring T.M., Banfield J.F. An archaeal iron-oxidizing extreme acidophile important in acid mine drainage // *Science.* — 2000. — 287. — P. 1796—1799.

25. *Edwards K.J., McCollom T.M., Konishi H., Buseck P.R.* Seafloor bioalteration of sulfide minerals : results from in situ incubation studies // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 2003. — **67**. — P. 2843–2856.
26. *Emerson D., Moyer C.L.* Isolation and characterization of novel iron-oxidizing bacteria that grow at circumneutral pH // *Appl. Environ. Microbiol.* — 1997. — **63**. — P. 4784–4792.
27. *Eusterhues K., Rennert T., Knicker H. et al.* Fractionation of organic matter due to reaction with ferrihydrite : coprecipitation versus adsorption // *Environ. Sci. Technol.* — 2011. — **45**. — P. 527–533.
28. *Eusterhues K., Wagner F.E., Husler W. et al.* Characterization of Ferrihydrite-Soil Organic Matter Coprecipitates by X-ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopy // *Ibid.* — 2008. — **42** (21). — P. 7891–7897.
29. *Filip J., Zboril R., Schneeweiss O. et al.* Environmental Applications of Chemically Pure Natural Ferrihydrite // *Ibid.* — 2007. — **41**. — P. 4367–4374.
30. *Flury B., Frommer J., Eggenberger U. et al.* Assessment of Long-Term Performance and Chromate Reduction Mechanisms in a Field Scale Permeable Reactive Barrier // *Ibid.* — 2009. — **43**. — P. 6786–6792.
31. *Fortin D., Langley S.* Formation and occurrence of biogenic iron-rich minerals // *Earth-Sci. Rev.* — 2005. — **72**. — P. 1–19.
32. *Furukawa Y., Kim J.-W., Watkins J., Wilkin R.T.* Formation of Ferrihydrite and associated iron corrosion products in permeable reactive barriers of zero-valent iron // *Environ. Sci. Technol.* — 2002. — **36**. — P. 5469–5475.
33. *German C.R., von Damm K.L.* Hydrothermal processes // *Treatise Geochem.* — 2004. — **6**. — P. 181–222.
34. *Giggenbach W.F.* Isotopic shifts in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin // *Earth and Planet. Sci. Lett.* — 1992. — **113** (4). — P. 495–510.
35. *Gloter A., Zbinden M., Guyot F. et al.* TEM-EELS study of natural ferrihydrite from geological-biological interactions in hydrothermal systems // *Ibid.* — 2004. — **222**. — P. 947–957.
36. *Hansel C.M., Benner S.G., Neiss J. et al.* Secondary mineralization pathways induced by dissimilatory iron reduction of ferrihydrite under advective flow // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 2003. — **67** (16). — P. 2977–2992.
37. *Hochella M.F., Moore J.N., Putnis Ch.V. et al.* Direct observation of heavy metal-mineral association from the Clark Fork River Superfund Complex : Implications for metal transport and bioavailability // *Ibid.* — 2005. — **69** (7). — P. 1651–1663.
38. *Hudson-Edwards K.A., Macklin M.G., Jamieson H.E. et al.* The impact of tailings dam spills and clean-up operations on sediment and water quality in river systems : the Ríos Agrio-Guadiamar, Aznalcóllar, Spain // *Appl. Geochem.* — 2003. — **18**. — P. 221–239.
39. *Jambor J.L., Dutrizac J.E.* Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide // *Chem. Rev.* — 1998. — **98**. — P. 2549–2585.
40. *Kägi R., Wenk Ch., Hug S.* Arsenic removal using iron colloids // *Eawag News : Swiss Federal Institute of Aquatic Sci. and Technol.* — 2009. — **66e**. — P. 13–15. http://www.eawag.ch/medien/publ/eanews/news_66/en66e.pdf.
41. *Li Y.-L., Vali H., Yang J. et al.* Reduction of Iron Oxides Enhanced by a Sulfate-Reducing Bacterium and Biogenic H₂S // *Geomicrobiol. J.* — 2006. — **23**. — P. 103–117.
42. *Little B., Wagner P., Hart K. et al.* The role of biomineralization in microbiologically influenced corrosion // *Biodegradation.* — 1998. — **9**. — P. 1–10.
43. *Loan M., Parkinson G.M., Richmond W.R.* The effect of zinc sulfide on phase transformations of ferrihydrite // *Amer. Miner.* — 2005. — **90**. — P. 258–261.
44. *Loan M., St Pierre T.G., Parkinson G.M. et al.* Identifying nanoscale ferrihydrite in hydrometallurgical residues // *J. Miner. Metals and Materials Soc.* — 2002. — **54**. — P. 40–43.
45. *Makris K.C., Harris W.G., O'Connor G.A., El-Shall H.* Long-term phosphorus effects on evolving physico-chemical properties of iron and aluminum hydroxides // *J. Colloid. and Interface. Sci.* — 2005. — **287**. — P. 552–560.
46. *Marco J.F., Gracia M., Gancedo J.R. et al.* Characterization of the corrosion products formed on carbon steel after exposure to the open atmosphere in the Antarctic and Easter Island // *Cor. Sci.* — 2000. — **42**. — P. 753–771.
47. *Markus H., Fugleberg S., Valtakari D. et al.* Reduction of ferric to ferrous with sphalerite concentrate, kinetic modelling // *Hydrometallurgy.* — 2004. — **73**. — P. 269–282.
48. *McCarthy K.T., Pichler Th., Price R.E.* Geochemistry of Champagne Hot Springs shallow hydrothermal vent field and associated sediments Dominica, Lesser Antilles // *Chem. Geol.* — 2005. — **224**. — P. 55–68.
49. *Michael F., Hochella Jr., Lower S.K. et al.* Nanominerals, Mineral Nanoparticles, and Earth Systems // *Science.* — 2008. — **319**. — P. 1631–1635.
50. *Monnier J.* Indoor atmospheric corrosion of historical ferrous alloys. System characterisation, mechanisms and modelling discussion // *Thèse présentée pour l'obtention du grade de Docteur en Chimie et Science des Matériaux.* — Univ. Paris-EST, 2008. — P. 319.
51. *Morin G., Juillot F., Casiot C. et al.* Bacterial formation of tooeite and mixed arsenic (III) or arsenic (V)-iron (III) gels in the Carnoules acid mine drainage, France : A XANES, XRD, and SEM study // *Environ. Sci. Technol.* — 2003. — **37**. — P. 1705–1712.
52. *Nevin K.P., Lovley D.R.* Lack of production of electron-shuttling compounds or solubilization of Fe(III) during reduction of insoluble Fe(III) oxide by *Geobacter metallireducens* // *Appl. Environ. Microbiol.* — 2000. — **66**. — P. 2248–2251.
53. *Nevin K.P., Lovley D.R.* Mechanisms of accessing insoluble Fe(III) oxide during dissimilatory Fe(III) reduction by *Geothrix fermentans* // *Ibid.* — 2002. — **68**. — P. 2294–2299.

54. Newman D.K., Kolter R. A role for excreted quinines in extracellular electron transfer // *Nature*. — 2002. — **405**. — P. 93–97.
55. Nodwell L.M., Price N.M. Direct use of inorganic colloidal iron by marine mixotrophic phytoplankton // *Limnol. Oceanogr.* — 2001. — **46**(4). — P. 765–777.
56. Nørnberg P., Schwertmann U., Stanjek H. et al. Mineralogy of a burned soil compared with four anomalously red Quaternary deposits in Denmark // *Clay Miner.* — 2004. — **39**. — P. 85–98.
57. Paktunc D., Dutrizac J., Gertsman V. Synthesis and phase transformations involving scorodite, ferric arsenate and arsenical ferrihydrite : Implications for arsenic mobility // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 2008. — **72**. — P. 2649–2672.
58. Pichler T. Stable and radiogenic isotopes as tracers for the origin, mixing and subsurface history of fluids in shallow-water hydrothermal systems // *J. Volcanol. and Geotherm. Res.* — 2005. — **139**, No 3–4. — P. 211–226.
59. Postma D., Brockenhuus-Schack B.S. Diagenesis of iron in proglacial sand deposits of late- and post-Weichselian age // *J. Sediment. Petrol.* — 1987. — **57**. — P. 1040–1053.
60. Poulton S.W., Raiswell R. The low-temperature geochemical cycle of iron : from continental fluxes to marine sediment deposition // *Amer. J. Sci.* — 2002. — **302**. — P. 774–805.
61. Poulton S.W., Raiswell R. Chemical and physical characteristics of iron oxides in riverine and glacial meltwater sediments // *Chem. Geol.* — 2005. — **218**. — P. 203–221.
62. Raiswell R. Chemical models of solute acquisition in glacial meltwaters // *J. Glaciol.* — 1984. — **30**. — P. 49–57.
63. Raiswell R., Benning L.G., Tranter M., Tulaczyk S. Bioavailable iron in the Southern Ocean : the significance of the iceberg conveyor belt // *Geochem. Transactions*. — 2008, 9 : 7 (9 crop.) <http://www.geochemicaltransactions.com/content/9/1/7>.
64. Raiswell R., Tranter M., Benning L.G. et al. Contributions from glacially derived sediment to the global iron(oxyhydr)oxide cycle : Implications for iron delivery to the oceans // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 2006. — **70**. — P. 2765–2780.
65. Rajaković-Ognjanović V.N., Grgur B.N. Corroded scale analysis from water distribution pipes // *Hemijaska Industrija*. — 2011. — **65** (5). — P. 507–515.
66. Rhoton F.E., Römkens M.J.M., Bigham J.M. et al. Ferrihydrite Influence on Infiltration, Runoff, and Soil Loss // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* — 2003. — **67**. — P. 1220–1226.
67. Roden E.E., Sobolev D., Glazer B., Luther III G.W. Potential for microscale bacterial Fe redox cycling at the aerobic-anaerobic interface // *Geomicrobiol. J.* — 2004. — **21**. — P. 379–391.
68. Sakaguchi T., Burgess J.G., Matsunaga T. Magnetite formation by a sulphate-reducing bacterium // *Nature*. — 1993. — **365**. — P. 47–49.
69. Saleh A.M., Jones A.A. The crystallinity and surface characteristics of synthetic ferrihydrite and its relationship to kaolinite surfaces // *Clay Miner.* — 1984. — **19** (5). — P. 745–755.
70. Sarin P., Snoeyink V.L., Lytle D.A. Iron corrosion scales : model for scale growth, iron release and colored water formation // *J. Environ. Eng.* — 2004. — **130** (4). — P. 365–373.
71. Seinfeld J.H., Pandis S.N. *Atmospheric Chemistry and Physics : From Air Pollution to Climate Change*. — New York : John Wiley & Sons Inc., 2006. — 1232 p.
72. Shi Z., Krom M.D., Bonneville S. Formation of Iron Nanoparticles and Increase in Iron Reactivity in Mineral Dust during Simulated Cloud Processing // *Environ. Sci. Technol.* — 2009. — **43**. — P. 6592–6596.
73. Sobolev D., Roden E.E. Characterization of a neutrophilic, chemolithoautotrophic Fe(II)-h-proteobacterium from fresh-water wetland sediments // *Geomicrobiol. J.* — 2004. — **21**. — P. 1–10.
74. Suzuki Sh., Matsubara E., Komatsu T. et al. Ex-situ and in-situ X-ray diffractions of corrosion products freshly formed on the surface of an iron-silicon alloy // *Cor. Sci.* — 2007. — **49**. — P. 1081–1096.
75. Toner B.M., Santelli C.M., Marcus M.A. et al. Biogenic iron oxyhydroxide formation at mid-ocean ridge hydrothermal vents : Juan de Fuca Ridge // <http://escholarship.ucop.edu/uc/item/0j93t943>.
76. Von Damm K. Controls on the chemistry and temporal variability of seafloor hydrothermal fluids // *Seafloor Hydrothermal Systems, Physical, Chemical, Biological and Geological Interactions* / Eds. S. Humphris, R. Zierenberg, L. Mullineaux, R. Thomson. — Washington : Amer. Geophys. Union, 1995. — P. 222–247.
77. Wadé L., Agresti D.G., Wdowiak T.J. et al. A Mössbauer investigation of iron-rich terrestrial hydrothermal vent systems : Lessons for Mars exploration // *J. Geophys. Res.* — 1999. — **104** (E4). — P. 8489–8507.
78. Waychunas G.A., Kim Ch.S., Banfield J.F. Nanoparticulate iron oxide minerals in soils and sediments : unique properties and contaminant scavenging mechanisms // *J. Nanoparticle Res.* — 2005. — **7**. — P. 409–433.
79. Wells M.L., Zorkin N.G., Lewis A.G. The role of colloidal chemistry in providing a source of iron to phytoplankton // *J. Mar. Res.* — 1983. — **41**. — P. 731–746.
80. Wilkin R.T., McNeil M.S. Laboratory evaluation of zero-valent iron to treat water impacted by acid mine drainage // *Chemosphere*. — 2003. — **53**. — P. 715–725.
81. Zhu X., Prospero J.M., Millero F.J. et al. The solubility of ferric ion in marine mineral aerosol solutions at ambient relative humidities // *Mar. Chem.* — 1992. — **38**. — P. 91–107.

Надійшла 12.12.2011

Е.Н. Лавриненко

ФЕРРИГИДРИТ В ПРИРОДЕ

Статья является второй частью обзора мировой литературы по ферригидриту (первая опубликована в №4, 2011). Проведен анализ литературы, посвященной изучению условий образования и накопления ферригидрита в природных системах: почвах, поверхностных и подземных водах, гидротермальных источниках, эоловых и гляциальных осадках, океанах. Показана роль микроорганизмов в процессах зарождения, фазовых трансформаций и разрушения частиц ферригидрита. Описаны условия образования ферригидрита в окружающей среде при коррозионном процессе.

О.М. Lavrynenko

FERRIHYDRITE IN NATURE

In the first part of the review the main attention paid to studying ferrihydrite synthesis in laboratory conditions where it is carried out by different methods, describing 2LFh and 6LFh structural models, ferric and ferrous iron coordination in the lattice, general formula, as well as properties and mechanisms of phase transformation into

the goethite, lepidocrocite and hematite phases. At the same time, ferrihydrite is a natural nanosized mineral that plays a key role in general geochemical cycles of iron and disperse iron oxides and hydroxides. The formation of ferrihydrite in the environment usually occurs in water media on the Earth surface or under the ground, as well as in the atmosphere, but the biggest storage of Fh nanoparticles is considered to be the oceans. The accumulation of ferrihydrite and iron oxyhydroxide particles on the continental shelf associates with riverine and glacial sediments, aeolian mineral dust and diagenesis transformations of sediments, but the most important non hydrothermal way of the iron delivery to the oceans is linked with icebergs and shelf sediments. Most processes of the phase formation and its transformation into other phases are not possible without bacterial activity. So, the first and the second ways of biomineralization due to the couple biotic-abiotic process involves the nucleation, growth, dissolution, re-precipitation of iron-oxygen disperse minerals, including the ferrihydrite. The goal of the present review is to describe the ferrihydrite formation processes in environmental conditions such as soils, stream sediments, groundwaters, hydrothermal deep-sea vents, acid mine drainage, oceans. The corrosion mechanism of Fh formation was shown on the examples of permeable reactive barriers, water distribution pipes and the steel surface.

УДК [549.766.13 + 549.761.16]: 548.5 : 553.632(477)

В.І. Павлишин¹, В.О. Дяків¹, Х.М. Цар², І.І. Кицмур²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
03022, м. Київ, Україна, вул. Васильківська, 90

² Львівський національний університет імені Івана Франка
79005, м. Львів, Україна, вул. Грушевського, 4
E-mail: dyakivw@yahoo.com

ОНТОГЕНІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ КРИСТАЛІЗАЦІЇ МІРАБІЛІТ-ТЕНАРДИТОВИХ АГРЕГАТИВ З РОПИ КАЛІЙНИХ РОДОВИЩ ПЕРЕДКАРПАТТЯ

Проведено дослідження новоутворень мірабіліту та тенардиту з вторинної ропи солевідвалів і хвостосховищ Стебницького та Калуш-Голинського родовищ калійних солей. Встановлено закономірності зародження, росту, перекристалізації, плавлення та розчинення мірабіліту. Трансформація мірабіліту у тенардит свідчить про дегідратацію мінеральних новоутворень сульфату натрію та зростання кількості солей, що виносяться у ґрунтові та поверхневі води. Доведено, що ділянки кристалізації мірабіліту є маркерами та індикаторами зон підвищеної фільтрації ропи, які легко візуально встановлюються, а їхні онтогенічні характеристики дозволяють досить точно визначати режими її витікання. Основними джерелами забруднення природних вод в зоні впливу калійних родовищ Передкарпаття є солевідвали та хвостосховища. На цих об'єктах спостерігається стійка інфільтрація атмосферних опадів зі схилів солевідвалів у вигляді засолених стоків та фільтрація ропи через товщу дамб хвостосховищ, що прогресує. За відповідних умов відбувається техногенне мінералоутворення — сезонна кристалізація агрегатів мірабіліту на ділянках витікання у зимово-весняний період. Дослідження мінеральних новоутворень мірабіліту та тенардиту дозволяє вивчити динаміку засолення підземних та поверхневих вод.

Актуальність досліджень. Геологічне середовище Стебницького та Калуш-Голинського родовищ калійних солей протягом останніх 150 років суттєво змінене внаслідок гірничодобувної та гірничозбагачувальної діяльності. Останнім часом усе це призвело до складного екологічного стану у містах Калуш та Стебник [1, 5, 7].

Солевідвали та хвостосховища, що залишилися після розробки найбільших в Україні родовищ калійних солей, негативно впливають на стан природних вод. У населених пунктах, розміщених поблизу вказаних об'єктів, існує проблема з забезпеченням питною водою. Просочування ропи крізь дамбу хвостосховищ та інфільтрація із солевідвалів призводять до засолення ґрунтів, підвищення мінералізації поверхневих та підземних вод, суттєвого погір-

шення гірничо-геологічних умов, тобто сприяють розвитку соляного карсту та просіданню денної поверхні над виробленим простором.

Ще однією невирішеною проблемою цих підприємств є технічні водойми — Стебницького ДГХП "Полімінерал", рекультивоване хвостосховище (№ 1) та переповнене хвостосховище (№ 2) ДП "Калійний завод" ВАТ "Оріана" (м. Калуш). Хвостосховища в умовах припинення виробничого процесу переповнені, що є причиною засолення підземних і поверхневих вод. А за надмірних опадів вони можуть стати причиною екологічної катастрофи. Наприклад, рівень рідкої фази хвостосховища № 2 Калуш-Голинського родовища, об'єм якого становить 9,8 млн м³, внаслідок атмосферних опадів стрімко зріс і в окремих місцях перевищує проектний рівень на 0,4—0,5 м [8].

Внаслідок інфільтрації ропи із солевідвалів та дамб хвостосховищ на їх схилах у холодні

© В.І. ПАВЛИШИН, В.О. ДЯКІВ,
Х.М. ЦАР, І.І. КИЦМУР, 2012



Рис. 1. Мірабіліт-тенардитові агрегати на схилах солевідвалу ствола "Західний-біс" рудника № 2, ДГХП "Полімінерал", м. Стебник (а) та дамби хвостосховища № 1 ДП "Калійний завод" ВАТ "Оріана", м. Калуш (б)
Fig. 1. The mirabilite-thenardite aggregates on the slopes of salt-dump of the "Zahidny-bis" shaft of the mine No 2, Stebnyc SHCF "Polimineral" (a) and dikes of technical reservoirs No 1 SF "Potassium factory" LLP "Oriana", Kalush (b)

пори року відкладаються потужні товщі мірабіліту, які влітку дегідратуються, перетворюючись у тенардит, а під час тривалих дощів іноді повністю розчиняються (рис. 1).

Дослідження онтогенічних особливостей мірабіліт-тенардитових агрегатів, що кристалізуються з ропи на ділянках її витікання на поверхню, дозволяє відслідковувати динаміку надходження розчинених солей у поверхневі та підземні води. Ділянки кристалізації мірабіліту розглядаються нами як маркери та індикатори зон підвищеної фільтрації, що легко візуально визначити, а їхні характеристики дозволяють досить точно встановити режими витікання (усталений, пульсаційний, спорадичний), а також кількісні й якісні характеристики ропи, з якої відбувається кристалізація [4, 9].

На наш погляд, подальше вивчення закономірностей формування, розмірів, анатомії та морфології, просторового положення мірабіліт-тенардитових новоутворень сприятиме розробці методів мінералогічного картування порушених ландшафтів калійних родовищ Передкарпаття.

Методика досліджень полягала в аналізі космоснімків вільного доступу з Інтернет-інтегрованої системи *Google Earth*, польовому

дослідженні закономірностей формування, зарисовок та фотодокументування, рентгенофазовому аналізу (дифрактометр ДРОН-3, Cu , $\text{K}\alpha$ -випромінювання), оптичній чи візуальній діагностиці відібраних зразків, онтогенічному описі мірабіліт-тенардитових агрегатів та інтерпретації отриманих результатів.

Результати досліджень та їх обговорення. У місцях видобутку калійних солей вмісні породи складені сумішшю галіту (близько 70 %) та глинистих мінералів (близько 30 %). Некондиційні руди з вмістом калію менше 10 %, що містять галіт, каїніт, лангбейніт, кізерит, полігаліт, інші соляні та глинисті мінерали, складували у процесі видобутку на денній поверхні у солевідвалах. Унаслідок флотаційного збагачення видобутих руд з вмістом калію понад 10 % відбувалось формування відходів ("хвостів") у вигляді рідкої та твердої фаз, що їх складували у відгороджених штучними дамбами спеціально підготовлених збірниках-хвостосховищах. Після припинення експлуатації рідку фазу хвостосховищ вилучали, а твердий осад, складений легкорозчинними соляними мінералами та глиною, пересипали рекультивувальним шаром із гальковика та суглинку. За умов гумідного клімату під дією атмосферних опадів відбувається їх приповерхнева інфільтрація у тіло солевідвалу та рекультивованого хвостосховища, розчинення легкорозчинних мінералів та формування вторинної ропи — різною мірою мінералізованої води. З неї внаслідок охолодження на похилих стінках хвостосховища кристалізується мірабіліт, а у місці накопичення та на ділянках дренажу засолюються поверхневі та підземні води (рис. 2) [3].

Після витоку ропи з хвостосховищ та вилучування інфільтратів і солевідвалів відбувається їх розбавлення атмосферними та ґрунтовими водами з подальшим надходженням у річкову мережу і четвертинний водоносний горизонт. Внаслідок цього відбувається засолення природних вод на сотнях гектарів [10].

Ці проблеми актуальні як для Стебницького ДГХП "Полімінерал", так і для Калуського калійного заводу. Однак, враховуючи склад четвертинних відкладів, у Стебнику масштаби засолення дещо менші, вони фіксуються у допливах р. Тисмениця — річках Солониця та Вишниця.

Значно загрозливіша ситуація у Калуші, де зона впливу підприємства характеризується

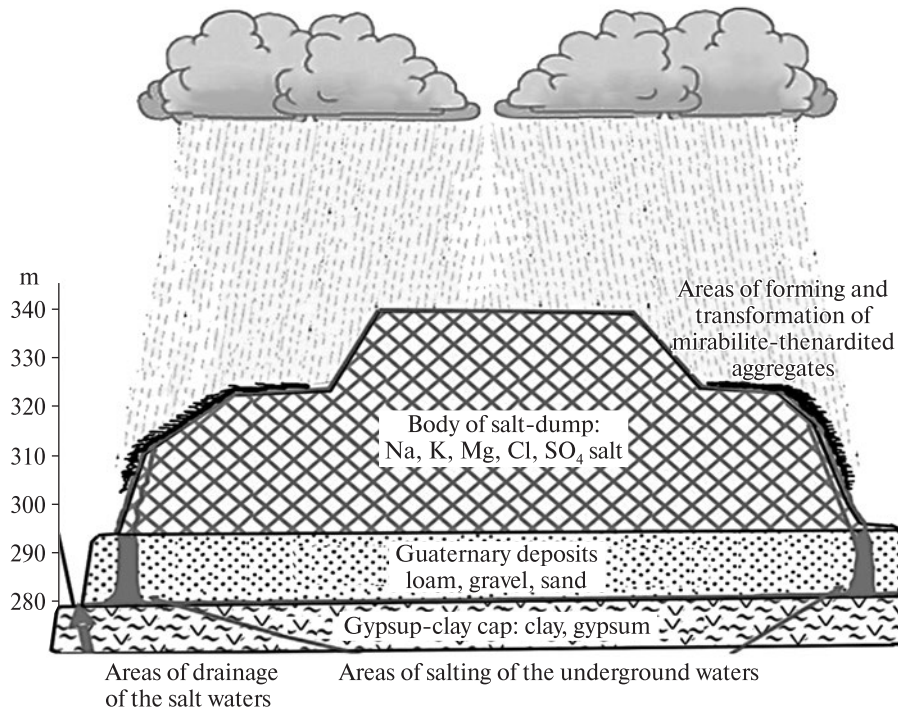


Рис. 2. Принципова схема утворення вторинної ропи внаслідок вилуговування атмосферними опадами солевідвалу, формування мірабіліт-тенардитових агрегатів на схилах, стоку засолених вод у ділянки дренажування та засолення підземних вод

Fig. 2. Principial scheme of formation of the second brine at lixiviating by the atmospheric precipitates of salt-dump, forming of mirabilite-thenardited aggregates on slopes, flow of in salt waters in the areas of drainage and salting of the underground waters

особливо негативним потенціалом і помітно впливає на якість води четвертинного горизонту, де облаштований водозабір для постачання м. Калущ.

У всіх випадках спостерігається стійка інфільтрація атмосферних опадів зі схилів солевідвалів у вигляді засолених стоків і усе активніша фільтрація ропи через товщу дамб рекультивованого і діючого хвостосховищ. Наслідком цього є прояви техногенного мінералоутворення — сезонної кристалізації глауберової солі (мірабіліт — моноклінний десятиводний сульфат натрію — $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, з параметрами елементарної комірки $a = 11,48 \pm 0,05$, $b = 10,35 \pm 0,05$, $c = 12,82 \pm 0,05$, $\beta = 107,67^\circ \pm 0,05$) на ділянках витікання у зимово-весняний період і дегідратаційних новоутворень у літньо-осінній період з формуванням тенардиту (ромбічний безводний сульфат натрію — Na_2SO_4 , з параметрами елементарної комірки $a = 5,861 \pm 0,005$, $b = 9,815 \pm 0,005$, $c = 12,307 \pm 0,005$). До складу глауберової солі входять також проміжні метастабільні ромбічні фази семи- та одноводного сульфату натрію [13], які в кліматичних

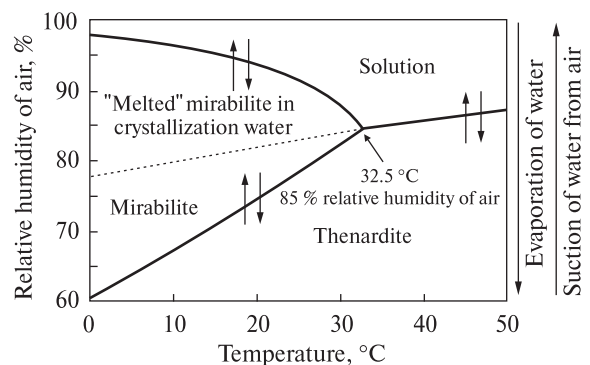


Рис. 3. Діаграма розчинності сульфату натрію у воді в залежності від температури та відносної вологості повітря [11]

Fig. 3. Diagram of solubility of sulfate to sodium in water depending on temperature and relative humidity of air [11]

умовах Передкарпаття не утворюють значних скупчень у кількості, достатній для їх рентгенофазової діагностики. Як показано на діаграмі розчинності сульфату натрію у воді в залежності від температури та відносної вологості повітря, мірабіліт може існувати до критичної температури $32,5^\circ\text{C}$ (рис. 3).

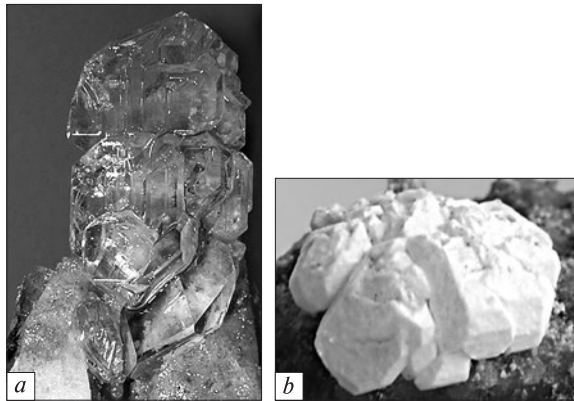


Рис. 4. Розщеплені кристали прозорого (а) та дегідратованого мірабіліту, вкритого білою кіркою тенардиту (b)

Fig. 4. Split crystals of transparent (a) and dehydrated mirabilite, covered by the white crust of thenardite (b)

На кристалізацію цих двох видів сульфату натрію з водного розчину впливають температура та відносна вологість повітря. За відносної вологості повітря вище 77 % мірабіліт "плавиться" у власній кристалізаційній воді. За умови зростання вологості повітря до 100 % відбувається розчинення "розплавленого" у власній кристалізаційній воді мірабіліту. За відносної вологості повітря нижче 60 % відбувається зневоднення кристалогідрату та трансформація мірабіліту у тенардит. Таким чином, мінеральні новоутворення сульфату натрію на денній поверхні солевідвалів та хвостосховищ чітко реагують на кліматичні зміни, маркуючи їх взаємопереходами між мірабілітом та тенардитом за умови зміни температури та вологості шляхом або випарову-

вання води зі сформованих агрегатів і мінералоутворювального розчину, або поглинання води з повітря.

Дегідратація мірабіліту має місце за умови зниження відносної вологості повітря, тоді як поглинання води з повітря відбувається за зростання вмісту водяної пари у повітрі. Випаровування за температури мінералоутворювального середовища нижче від 32,5 °С спричиняє кристалізацію мірабіліту. За вищої температури відбувається дегідратація десятиводного сульфату натрію та пряма кристалізація тенардиту з розчину. Всмоктування води з перезволоженого повітря тенардитом до температури 32,5 °С призводить до гідратації сульфату натрію та росту кристалів мірабіліту. Подальша взаємодія перезволоженого повітря з мірабілітом є причиною плавлення цього мінералу у власній кристалізаційній воді, аж до повного розчинення у водному розчині. Наслідком всотування води з перезволоженого повітря тенардитом за температури понад 32,5 °С є пряме розчинення у водному розчині [14].

Загалом, мірабіліт кристалізується за умов переохолодження ропи (<4–5 °С), а тенардит утворюється внаслідок повної дегідратації десятиводного сульфату натрію (рис. 4).

Усі описані вище процеси — пряма кристалізація мірабіліту з переохоложеного розчину та тенардиту з локально перегрітого розчину, плавлення мірабіліту у власній кристалізаційній воді внаслідок зростання вологості, дегідратація мірабіліту та гідратація тенардиту, розчинення мірабіліту та тенардиту під впливом атмосферних опадів — мають місце за

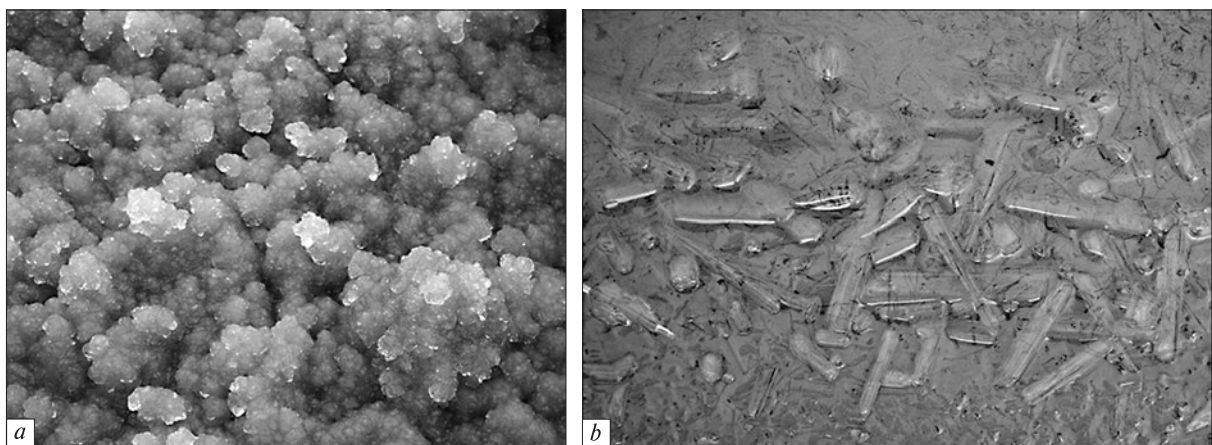


Рис. 5. Масова кристалізація дрібнозернистих кристаликів мірабіліту в умовах різкого переохолодження (а) та ріст великих кристалів за повільного зниження температури (b)

Fig. 5. Mass crystallization of fine-grained crystallites of the mirabilite in the conditions of the sharp supercooling (a) and growth of large crystals at the slow decline of temperature (b)

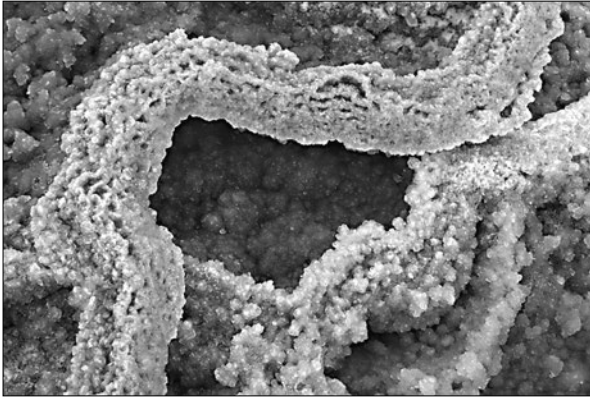


Рис. 6. Деформація "первинної мірабілітової мікрогреблі", її регенерація та доростання внаслідок пере-току та фільтрації

Fig. 6. Deformation of "primary mirabilite microdams", its regeneration and growing to as a result of flow and filtration

умови сталого у часі розвантаження вторинної ропи зі схилів солевідвалів та відкосів дамб хвостосховищ та сезонної зміни кліматичних умов. Останні обумовлюють різноманітність кінетичних умов кристалізації та онтогенічних особливостей досліджуваних мірабіліт-тенардитових агрегатів.

Вторинна ропа формується відповідно до раніше запропонованої нами моделі вилугування, закарстовування та самоізоляції легкорозчинних солей з приповерхневих соляно-глинистих відкладів [3], коли в умовах позитивного водного балансу (переважання опадів над випаровуванням) у хвостосховищах і солевідвалах активно відбуваються процеси вилугування в приповерхневому шарі соляно-глинистих відкладів, поповнення об'єму мінералізованої рідкої фази, витікання та фільтрація новоутвореної вторинної ропи за межі ділянок складування відходів.

У приповерхневому прошарку соляно-глинистих відкладів відбуваються складні процеси, наслідком яких є витікання вторинної ропи та її рух по схилу. У зимовий період під час руху відбувається переохолодження вторинної ропи та кристалізація з неї мірабіліту у дві стадії: осадження зародка та ріст кристала. Залежно від швидкості охолодження ропи формуються два типи зародків: за різкого зниження температури відбувається миттєва масова кристалізація, за повільного виникають поодинокі центри кристалізації та ростуть окремі великі кристали (рис. 5) [2].

Ці кристали мірабіліту різного розміру стають своєрідним механічним бар'єром на шля-

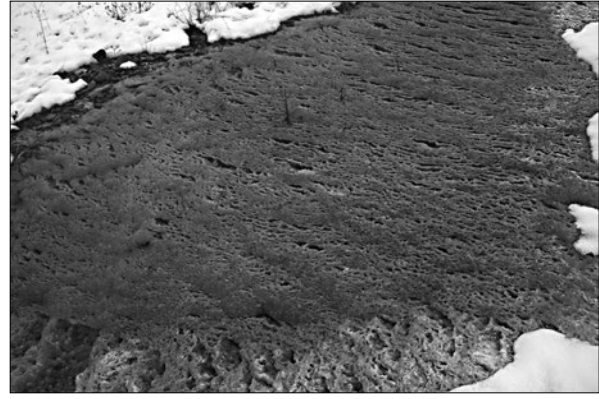


Рис. 7. Складне мереживо вторинних мірабілітових мікрогребель у межах строкатого масиву

Fig. 7. Difficult lace of the secondary mirabilite microdamb within the limits of pied tract of land

ху потоку вторинної ропи, що їй доводиться різними способами долати. Найпростіший спосіб подолання цього бар'єра — винесення осаджених кристалів за межі русла (рис. 6). Коли ж кількість новоутворених кристалів зростає, то винесені за межі русла та акумульовані в одному місці індивіди перекристалізуються та створюють "первинну мірабілітову мікрогреблю" — специфічну форму мінеральних зростків, які не тільки кристалізуються з усталеного потоку вторинної ропи, але й почасти ним деформуються (рис. 6). Зростання дебету витікання вторинної ропи призводить до найрізноманітніших деформацій первинних мірабілітових мікрогребель, їх регенерації та доростання внаслідок перетоків та фільтрації. Наявність первинної мірабілітової мікрогреблі призводить до ефекту розщеплення єдиного потоку на кілька рукавів. Це настільки зменшує гідродинамічну силу потоку вторинної ропи, що зрештою не виносяться навіть найменші новоосаджені кристалики. Отже, первинна мікрогребля обростає складним мереживом вторинних мірабілітових мікрогребель, які деформуються аналогічно до первинних та формують строкатий масив (рис. 7).

В умовах рівномірного витікання достатньо насиченої сульфатом натрію вторинної ропи та її швидкого переохолодження складне мереживо вторинних мірабілітових мікрогребель в межах строкатого масиву трансформується у систему макрогребель напівсферичної форми з висотою уступів до 0,5–0,75 м з ідеально-горизонтальним гребенем у місцях переливів верхнього б'єфа (рис. 8).



Рис. 8. Система макрогребель напівсферичної форми, з висотою уступів до 0,5–0,75 м та з ідеально-горизонтальним гребенем у місцях переливів верхнього б'єфа

Fig. 8. System of macrodikes of semispherical form and by the height of ledges about 0.5–0.75 m with the ideal-horizontal comb in the places of flowing of overhead of the reach head water

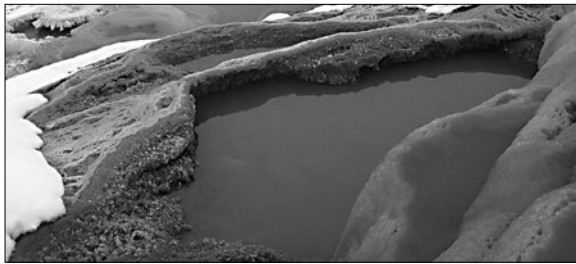


Рис. 9. Розчинення мірабіліту та пониження рівня вторинної ропи у внутрішньому контурі четвертої та п'ятої напівсферичних макрогребель від витoku з дамби хвостосховища внаслідок фільтрації крізь їхні тіла

Fig. 9. Dissolution of mirabilite and lowering of level of the secondary salt water in the inlying contour of fourth and fifth semispherical macrodikes from source from the dikes of technical reservoirs as a result of filtration through their bodies

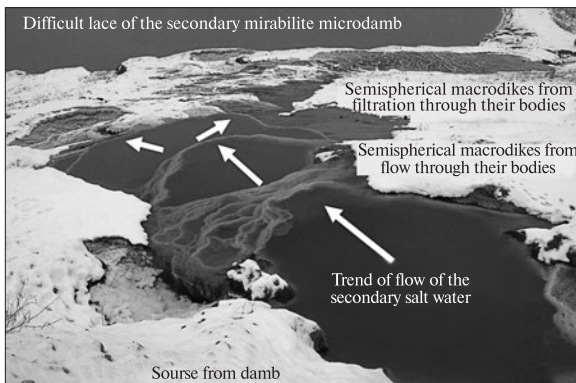


Рис. 10. Принципова схема кінетичних умов кристалізації агрегатів мірабіліту з потоку вторинної ропи на відкосі дамби хвостосховища

Fig. 10. Principial scheme of kinetic terms of crystallization of mirabilite aggregates from the stream of the secondary salt water on the slopes dikes of technical reservoirs

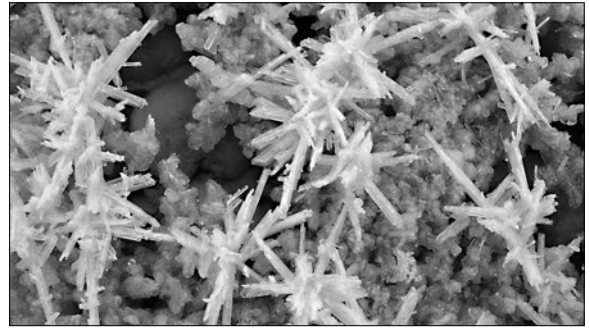


Рис. 11. Тривимірні віяла видовжених призматичних кристалів стовбчастого обрису та хрестоподібні двійники тенардиту розміром до 5–7 см, що розростаються з однієї точки на всі боки на підлошці дрібнозернистих ізометричних кристаліків мірабіліту

Fig. 11. Three-dimensional stelar fans of acicular prismatic crystal twins of thenardite, by size about 5–7 cm, that overgrow from one point in all sides on the subspoon of fine-grained isometric of the mirabilite crystals



Рис. 12. Маркування джерел забруднень природних вод ділянками кристалізації мірабіліт-тенардитових агрегатів у дамбі хвостосховища № 1 (м. Калуш) на космоснімку *Google Earth*

Fig. 12. Marking of sources of contaminations of natural waters by the areas of crystallization of mirabilite-thenardite aggregates in the dikes of technical reservoirs No 1 (Kalush) on space image of the *Google Earth*

Під час формування мірабілітових напівсферичних макрогребель із переохолодженої вторинної ропи осаджується значна частина сульфату натрію. Тому після перетікання через гребінь напівсферичної макрогреблі вторинна ропи, навіть в умовах переохолодження, стає дещо недосиченою та може розчиняти вже сформовані мікро- та макрогреблі, фільтруючись крізь їх тіла, частково розчиняючи мірабіліт у внутрішньому контурі та понижуючи тут рівень (рис. 9).

Принципова схема кристалізації агрегатів мірабіліту з потоку вторинної ропи на відкосі дамби хвостосховища показана на рис. 10, де на передньому плані видно мікрогреблі, трансформовані у напівсферичні макрогреблі.

Нижче за течією макрогреблі зазнають розчинення, а вище збереглися мікрогреблі. Тут формується строкатий масив мережива вторинних мірабілітових мікрогребель, які не еволюціонують у макрогреблі.

Тенардит у досліджуваних мінеральних новоутвореннях з вторинної ропи солевідвалів та хвостосховищ найчастіше представлений цукроподібними, дрібнозернистими та щільними агрегатами у вигляді кірок, нальотів, облямівок. Сніжно-білий колір тенардитових агрегатів, що утворились у процесі дегідратації мірабіліту, є природним протектором від розчинення мінеральних новоутворень сульфату натрію у літній період через високі значення альbedo — близько 90 %. Велике альbedo сніжно-білих кірок тенардиту посилює відбиття та розсіювання сонячної радіації та зменшує нагрівання, а відтак — зневоднення та термічну дегідратацію мірабіліту. В процесі останньої кристалізаційна вода мірабіліту стає мінералоутворювальним середовищем для формування тенардитових агрегатів у вигляді кірок потужністю до 5–10 см [12]. Між зневодненим сульфатом натрію та мірабілітом формується порожнина, а сформована тенардитова кірка стає пустотілим агрегатом-фантомом, здатним витримувати досить значні навантаження без жодних деформацій.

Крім кірок, нальотів та облямівок тенардиту навесні 2008 р. нами виявлені доволі великі кристали та двійники тенардиту. Якщо мірабіліт з вторинної ропи осаджується за температури нижчої від 4–5 °C, то тенардит кристалізується з чистих розчинів сульфату натрію за температури понад 32,5 °C, а у присутності хлориду натрію він може осаджуватись і за нижчої температури (до 13,5 °C) [6]. Саме такі умови мають місце у весняний період, коли з насиченої сульфатом натрію ропи на дрібнозернистих ізометричних кристаликах мірабіліту з тенардитовою кіркою ростуть видовжені призматичні стовпчастого обрису кристали та хрестоподібні двійники тенардиту розміром до 5–7 см у вигляді тривимірних віял (рис. 11).

Ділянки поширення мірабіліт-тенардитових агрегатів є чудовими маркерами та індикаторами зон підвищеної фільтрації ропи, які легко візуально визначаються на космознімках (рис. 12).

Описані вище особливості кристалізації сульфату натрію, онтогенічні характеристики

мірабіліт-тенардитових агрегатів та аналізом космознімків дозволяють виділити кілька режимів витікання вторинної ропи.

Усталений режим характеризується тривалим витіканням істотно мінералізованої вторинної ропи, з якої у холодні пори року відбувається масова кристалізація мірабіліту у процесі стікання по поверхні, перекристалізація дрібнозернистих агрегатів і доростання з формуванням мікро- та макрогребель, часткове плавлення мірабіліту у власній кристалізаційній воді з формуванням стійких фантомних кірок тенардиту. Мінеральні новоутворення сульфату натрію, що сформувались таким чином, спостерігаються на денній поверхні цілорічно і можуть зникнути лише внаслідок тривалих літніх опадів. Біле забарвлення тенардиту характеризується високими показниками альbedo — рівня відбиття сонячних променів, що разом з наявністю ізольованих порожнин під фантомними кірками тенардиту створює сприятливий мікроклімат та температурний режим для збереження мірабілітових агрегатів у літній період.

Пульсаційний режим характеризується періодичним витіканням істотно мінералізованої вторинної ропи, з якої у холодні пори року так само відбувається масова кристалізація мірабіліту. Однак мінеральні новоутворення сульфату натрію спостерігаються лише до середини літа і майже повністю зникають в умовах проливних дощів.

Спорадичний режим характеризується короткотерміновим витіканням істотно мінералізованої вторинної ропи внаслідок повного спрацювання статичних запасів. У холодні пори року відбувається масова кристалізація мірабіліту на невеликих ділянках. Потoki вторинної ропи у періоди опадів замінюються потічками низькомінералізованої чи навіть прісної води. Дегідратація мірабіліту не призводить до формування стійких кірок тенардиту. Мінеральні новоутворення сульфату натрію спостерігаються тільки до початку літа і повністю зникають в умовах навіть помірних дощів.

Висновки. Проведені онтогенічні дослідження виявили нові закономірності зародження, росту та перекристалізації мірабіліту у зимовий період і його плавлення, дегідратації та розчинення з трансформацією в тенардит у весняно-літній період.

Доведено, що ділянки кристалізації мірабіліту є маркерами та індикаторами зон підви-

щеної фільтрації ропи, які легко візуально визначити, а їхні онтогенічні характеристики дозволяють досить точно встановлювати режим витікання ропи — усталений, пульсаційний, спорадичний. Трансформація мірабіліту у тенардит свідчить про дегідратацію мінеральних новоутворень сульфату натрію та зростання кількості солей, що виносяться у ґрунтові та поверхневі води.

Картування просторового положення та розмірів мірабілітових новоутворень сприятиме розробці ефективних методів моніторингових спостережень за станом солевідвалів та хвостосховищ — об'єктів підвищеної екологічної небезпеки порушених ландшафтів Калуш-Голинського та Стебницького калійних родовищ.

ЛІТЕРАТУРА

1. Боднар Г.В. Стан екологічної ситуації на Калуш-Голинському родовищі на стадії ліквідації // Екологія і ресурси. — 2007. — Вип. 17. — С. 42—46.
2. Григорьев Д.Т., Жабин А.Г. Онтогенія мінералов. — М.: Наука, 1975. — 320 с.
3. Дяків В., Цар Х. Модель вилуговування, закарстовування та самоізоляції легкорозчинних солей з приповерхневих соляно-глинистих відкладів хвостосховищ і солевідвалів калійних родовищ Передкарпаття // Мінерал. зб. Львів. ун-ту. — 2010. — № 60, вип. 2. — С. 136—147.
4. Дяків В., Цар Х. Онтогенічні особливості мінеральних новоутворень мірабіліту з вторинної ропи та динаміка самоізоляції хвостосховищ і солевідвалів калійних родовищ Передкарпаття // Тез. доп. наук. конф. до 65-річчя геол. ф-ту ЛНУ ім. І. Франка "Стан і перспективи сучасної геологічної освіти та науки" (Львів, 13—15 жовт. 2010 р.). — Львів, 2010. — С. 72—73.
5. Крижанівський Є.І., Кузьменко Е.Д., Палійчук М.В., Бараненко Б.Т. Техногенна ситуація в районі Калузького промислового вузла // Наук. вісн. Івано-Франків. нац. техн. ун-ту нафти та газу. — 2008. — № 2. — С. 3—9.
6. Лазаренко Є.К. Курс мінералогії. — К.: Вища шк., 1970. — 599 с.
7. Рудько Г.І., Шкіца Л.Є. Техногенно-екологічна безпека солевидобувних гірничопромислових комплексів Передкарпаття // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. — 2001. — № 5—6. — С. 68—71.
8. Цар Х. Джерела засолення поверхневих і ґрунтових вод в зоні впливу калійних родовищ Передкарпаття та мінералогічні індикатори їх локалізації // Матеріали Третьої міжнар. наук.-практ. конф. "Захист навколишнього середовища. Збалансоване природокористування". — 2010. — С. 44—48.
9. Цар Х., Дяків В. Мінеральні новоутворення мірабіліту як індикатори локалізації джерел засолення

природних вод в зонах впливу калійних родовищ Передкарпаття // Матеріали 9-ї Міжнарод. наук.-практ. конф. "Ресурси природних вод Карпатського регіону". — Львів, 2010. — С. 101—105.

10. Цар Х., Кицмур І.І., Дяків В.О. Закономірності поширення, гідрохімічні та мінералогічні індикатори засолення природних вод в зоні впливу калійних родовищ Передкарпаття // Матеріали 10-ї Міжнарод. наук.-практ. конф. "Ресурси природних вод Карпатського регіону". — Львів, 2011. — С. 119—123.
11. Flatt R.J. Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated // J. Cryst. Growth. — 2002. — 242. — P. 435—454.
12. Orti F., Gundogan I., Helvaci C. Sodium sulphate deposits of Neogene the Kirmir Formation, Beypazari Basin, Turkey // Sediment. Geol. — 2002. — 146. — P. 305—332.
13. Rodriguez-Navarro C., Doehne E., Sebastian E. How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials // Cem. and Concr. Res. — 2000. — 30. — P. 1527—1534.
14. Tanji K.K., Ong C.G.H., Dahlgren R.A., Herbel M.J. Salt deposits in evaporation ponds: an environmental hazard // Calif. Agr. — 46, No 6. — P. 18—21.

Надійшла 25.01.2012

В.И. Павлишин, В.А. Дякив, К.М. Цар, И.И. Кыцмур

ОНТОГЕНИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МИРАБИЛИТ-ТЕНАРИТОВЫХ АГРЕГАТОВ ИЗ РАССОЛОВ КАЛИЙНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРЕДКАРПАТЯ

Проведено исследование минеральных новообразований мирабилита и тенардита из вторичной рапы Стебницького и Калуш-Голинского месторождений калийных солей. Установлены закономерности зарождения, роста, перекристаллизации, плавления и растворения мирабилита. Трансформация мирабилита в тенардит свидетельствует о дегидратации минеральных новообразований сульфата натрия и увеличении количества солей, выносимых в грунтовые и поверхностные воды. Доказано, что участки кристаллизации мирабилита служат визуально легко определяемыми маркерами и индикаторами зон повышенной фильтрации рассолов, а их онтогенические характеристики позволяют достаточно точно определять режимы истоков рассолов, из которых происходит кристаллизация. Основные источники загрязнения природных вод в зоне влияния калийных месторождений Предкарпатя — это солеотвалы и хвостохранилища. На этих объектах наблюдается стойкая инфильтрация атмосферных осадков из склонов солеотвалов в виде стоков с большим содержанием солей и прогрессирующая фильтрация рапы сквозь толщу дамб хвостохранилищ. При соответствующих условиях происходит техногенное минералообразование — сезонная кристаллизация агрегатов мирабилита на участках истоков в зимне-весенний период. Исследование минераль-

ных новообразований мирабилита и тенардита позволяет изучать динамику засоления подземных и поверхностных вод.

V.I. Pavlyshyn, V.O. Dyakiv, K.M. Tsar, I.I. Kytsmur

THE ONTOGENIC REGULARITY
OF THE CRYSTALLIZATION OF MIRABILITE-
THENARDITE AGGREGATES
FROM BRINE OF POTASSIUM DEPOSITS
OF THE PRECARPATHIAN REGION

Investigational of mineral new formations of mirabilite and thenardite from the secondary brine of potassium deposits of the Precarpathian region. Conformities are set to reasons of origin, height, recrystallization, melting and dissolution of mirabilite. Transformation of mirabilite in thenardite testifies to dehydration of mineral new formations of sulfate of natrium and increase of amount of

salts that dart out in to ground and superficial water. It is well-proven that areas of crystallization of mirabilite are markers and indicators of zones of the increased filtration of brine, that easily by sight is determined, and their allow ontogenesis it is enough exactly to determine the modes of sources of brine, from that there is crystallization. One of the principal sources of pollution in natural waters in the zone of influence of potassium deposits Precarpathian basin — the technical reservoir which has been left after the exploitation of potassium deposits. In the process of infiltration from technical reservoirs has been accumulated mirabilite of the mineral new-formation. Accumulation of mirabilite imply several conditions: a regular and not-too-high input of external water with the possibility of evacuation of more soluble brines and low temperatures in winter. The investigation mirabilite and thenardite of the mineral new-formation will allows to learn dynamics of growth of concentration of salts in underground and superficial waters.

УДК 553.21/.24:549.646.1+548.75

Д.К. Возняк¹, В.М. Хоменко¹, Г. Франц², М. Віденбек³

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення

ім. М.П. Семененка НАН України

03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34

E-mail: vladimir.khom@yahoo.com

² Institut für Angewandte Geowissenschaften, Technische Universität Berlin

Ernst-Reuter-Platz 1, D-10623 Berlin, Germany

³ GeoForschungsZentrum Potsdam,

Postfach 600751, D-14407 Potsdam, Germany

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ УМОВИ ЗАВЕРШАЛЬНОГО ЕТАПУ СТАНОВЛЕННЯ ПЕГМАТИТІВ ВОЛИНИ ЗА ДАНИМИ ТЕРМОБАРОМЕТРІЇ ТА ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ БЕРИЛУ

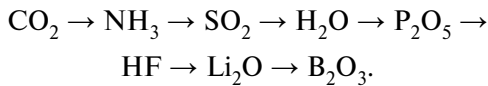
Флюїдні включення у периферійних частинах кристалів берилу з камерних пегматитів Волині були досліджені з використанням комплексу методів термобарометрії у комбінації з локальною інфрачервоною (ІЧ) спектроскопією *in situ*. Виділено генерації первинних, ранньовторинних та перенаповнених первинних включень, що фіксують різні епізоди завершального етапу становлення пегматитів. Наповнення первинних включень засвідчує ріст периферійних зон берилу із гетерогенного флюїду (водний розчин + фаза CO_2) в умовах гідродинамічно відкритої системи за температури 190–200 °С та тиску 10–13 МПа, що відповідає глибині 1,0–1,3 км. Термо- і криометричні дослідження ранньовторинних включень дозволяють встановити значення флюїдного тиску — 15–20 МПа та температури 233–255 °С. За інтенсивністю смуг у ІЧ-спектрах визначено, що склад їх газової фази відповідає 87 % CO_2 + 13 % CH_4 . Захоплення цих включень відбувалось під час нетривалого зростання температури внаслідок надходження нової порції високотемпературного CO_2 -флюїду. Перенаповнене первинне включення характеризується різним складом флюїду в розділених перегородкою з перевідкладеного берилу частинах, що свідчить про двостадійну зміну його форми і наповнення. Температура гомогенізації більш раннього CO_2 -флюїду центральної частини у газову фазу ($T_h \text{CO}_2 \cdot V$) дорівнює +18 °С, а густина CO_2 -розчину складає 0,176 г/см³. Пізніше у прилеглу до тріщини частину включення потрапив збагачений вуглеводневими сполуками водний розчин. За даними ІЧ-спектрів встановлено, що речовина перегородки та зубчастих наростів на стінках перенаповненого включення відповідає лужному берилу, збагаченому водою II типу. Він утворився внаслідок епітаксичного наростання на поверхню безлужного кристала-господаря речовини, розчиненої зі стінок включення у процесі набуття ним форми рівноважного негативного кристала за *PT-X* умов, відмінних від умов захоплення.

Вступ. Субмеридіонально видовжене Володарськ-Волинське пегматитове поле довжиною близько 22 і шириною 0,3–1,5 км розташоване у коростенських гранітах поблизу західного контакту Володарськ-Волинського анортозитового масиву [13, 17]. Заноришові (камерні) пегматити закономірно змінюються за розмірами, формою, будовою та продуктивністю у напрямку із заходу на схід від

гранітів до контакту з основними породами і з півночі на південь вздовж пегматитового поля. На основі детального вивчення флюїдних включень у мінералах обґрунтовано генетичний зв'язок пегматитів із Володарськ-Волинським глибинним розломом, що проходить поблизу контакту основних порід з гранітами [6]. Вважається, що по цьому розлому в камери пегматитів тривалий час надходили леткі компоненти — продукти дегазації магматичного розплаву. У процесі охолодження магми хімічний склад продуктів дегазації, що надхо-

© Д.К. ВОЗНЯК, В.М. ХОМЕНКО,
Г. ФРАНЦ, М. ВІДЕНБЕК, 2012

дили у зону пегматитового поля, змінювався у напрямку від важко- до легкорозчинних [8, 12]:



Глибина становлення заноришових пегматитів оцінюється в межах 2–3,5 км [7]. Точніше глибину їх формування можна встановити за флюїдними включеннями з урахуванням гідродинамічного типу системи (відкрита, закрита, перехідна) мінералоутворення. Оскільки зі зниженням температури зростала проникність гранітів, що вміщують пегматити, відповідно, змінювалися також тиск і швидкість надходження флюїду в камери. В основу реконструкції умов становлення пегматитів покладено метод визначення відносного віку включень за явищами їх перенаповнення [10].

За результатами вивчення флюїдних включень у кристалах кварцу, топазу, берилу, флюориту та інших мінералів камерних пегматитів Волині встановлено, що визначальними чинниками їх формування були незначна глибина утворення, повільне охолодження і тривале надходження до них легких компонентів [6, 18]. Доведено також, що у камерах пегматитів траплялось нетривале різке підвищення температури, яке супроводжувалось появою солевих розплавів з домінуванням NaCl [1, 6]. Характерною особливістю генези Володарськ-Волинського пегматитового поля є надходження у камери на завершальному етапі їх формування CO₂-флюїду, що досі не було відмічено в інших камерних пегматитах. Оскільки CO₂-флюїд відповідає першим, тобто найменш розчинним продуктам дегазації магми, то його поява пов'язана з новими порціями базитової магми. Можливо, цей етап магматичної активності в районі пегматитового поля проявився в утворенні дайок діабазових порфіритів та діабазів. На той час граніти з пегматитами представляли собою вже достатньо холодне тверде тіло, пронизане густою сіткою тріщин, що була заповнена водним розчином зі значним вмістом приповерхневих вод [5].

З розвитком локальних методів спектроскопічних досліджень, зокрема раманівської та інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії, з'явилась можливість отримувати дані про вміст окремих включень та відтворювати їх еволюцію без руйнування кристала. Широкі можливості

застосування цих методів для вивчення включень продемонстровані у серії робіт [26, 29, 31 та ін.]. На відміну від раманівської, ІЧ-спектроскопія досить рідко використовується у дослідженнях включень через суттєві обмеження, пов'язані як з характером придатних для вивчення сполук, так і з розміром та формою включень. У той же час очевидно є взаємодоповнюваність різних спектроскопічних методів. Зокрема, чутливість ІЧ-спектроскопії до таких важливих сполук, як H₂O та CO₂, на 1–2 порядки вища, ніж раманівської спектроскопії. До того ж ІЧ-спектри дають змогу визначити деякі сполуки, які не мають активних коливань у раманівських спектрах (як і навпаки). Тому найкращі результати можна одержати завдяки застосуванню обох спектроскопічних методів як дієвого інструменту отримання інформації про склад і фізичний стан речовини включень *in situ*, у комбінації з класичними методами термобарометрії.

У цій роботі викладено результати комплексного вивчення кристалів берилу із заноришів пегматитів Волині та включень у них за допомогою методів термобарометрії, ІЧ-спектроскопії та мікрозондового аналізу. **Метою роботи** була реконструкція умов кристалізації периферійних частин кристалів берилу за *PT*-параметрами та хімічним складом мінералоутворювального флюїду в різних генераціях включень, дослідження зв'язку між вмістом структурних каналів у перевідкладеному берилі та складом флюїду включення, а також відпрацювання методики вивчення гетерофазних включень у берилі за допомогою ІЧ-мікроспектроскопії.

Терміни, що стосуються опису флюїдних включень, у даній роботі використовуються у розумінні Г.Г. Леммлейна [15] і В.А. Калюжного [9, 11].

Характеристика зразків. Для нашої роботи були відібрані два зразки берилу Волинського родовища із колекції ІГМР ім. М.П. Семченка НАН України, досліджені раніше з використанням методу оптичної спектроскопії [22], в яких під мікроскопом були виявлені достатньо великі (більше 30 мкм у діаметрі) флюїдні включення різної форми та розмірів (рис. 1–3). Обидва зразки характеризуються жовтувато-зеленим забарвленням слабкої інтенсивності, у пластинах товщиною менше 2–3 мм вони виглядають безбарвними.

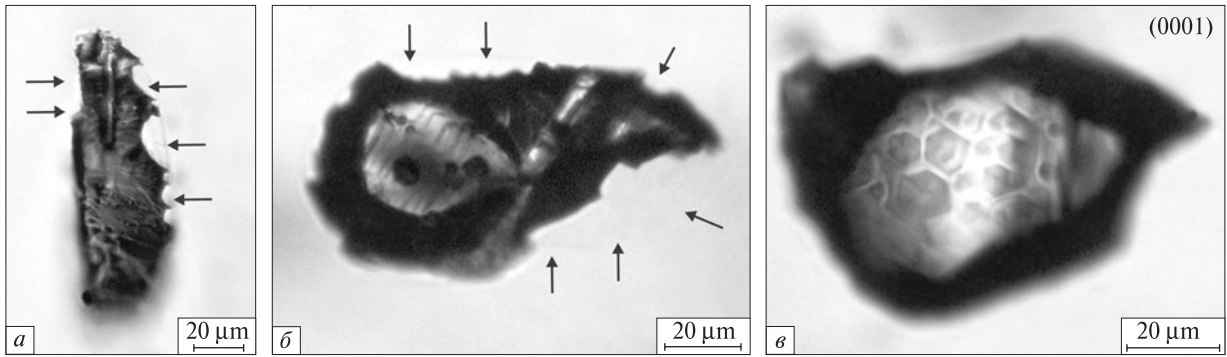


Рис. 1. Ранньовторинні газові включення у кристалі берилу В-7: *a, b* — світлові облямівки (відмічені стрілками), що відділяють зубчасті утворення поверхні включення від основної речовини кристала; *c* — головки шестигранних пірамід і призм на поверхні (0001) газового включення

Fig. 1. Secondary gaseous inclusions in beryl crystal B-7: *a, b* — light Bekke lines (pointed out by arrows) separate teeth-like newly formed crystals from the original surface of inclusions; *c* — heads of hexagonal prismatic crystals on the (0001) surface of gaseous inclusion

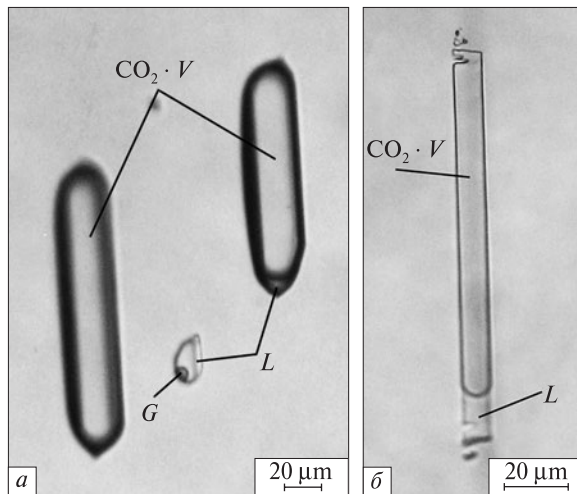


Рис. 2. Первинні флюїдні включення у берилі В-5: *a* — сингенетичні включення гомогенного захоплення водного розчину $L + G$ (у центрі) і газового флюїду $\text{CO}_2 \cdot V$ (зліва). Розташоване справа включення $L + \text{CO}_2 \cdot V$ — гетерогенного захоплення; *b* — включення гетерогенного захоплення $\text{CO}_2 \cdot V + L$; L — водний розчин; G — газова фаза; $\text{CO}_2 \cdot V$ — газова фаза CO_2 -розчину

Fig. 2. Primary fluid inclusions in beryl B-5: *a* — syngenetic inclusions of homogeneous capturing: water solution $L + G$ (in the center) and gaseous fluid $\text{CO}_2 \cdot V$ (left). Inclusion of heterogeneous capturing $L + \text{CO}_2 \cdot V$ (right); *b* — inclusion of heterogeneous capturing $\text{CO}_2 \cdot V + L$; L — water solution; G — gaseous phase; $\text{CO}_2 \cdot V$ — gaseous phase of CO_2 -solution

Морфологічно зразки В-5 та В-7 є фрагментами розчинених кристалів з елементами первинного огранювання розміром ~ 3 см по довгій осі та 1,5–2 — по короткій. Обрис зразків стовпчастий, габітус призматичний. На кристалі зр. В-5 збереглися невеличкі релікти

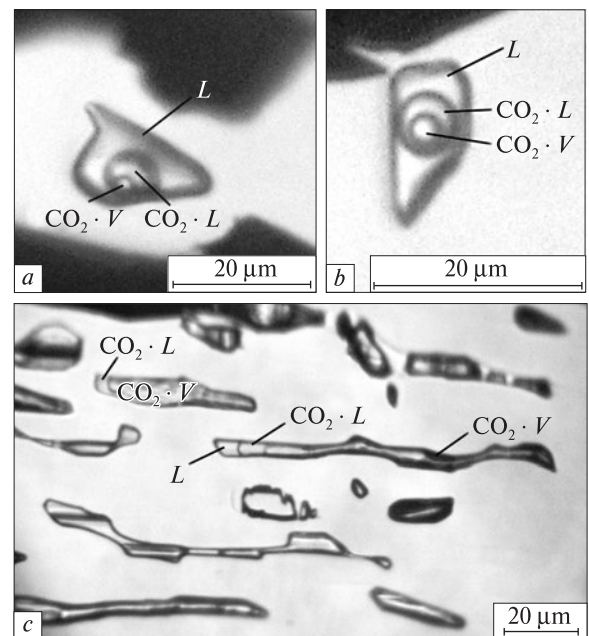


Рис. 3. Ранньовторинні включення водного розчину гомогенного захоплення (L (75–80 %) + $\text{CO}_2 \cdot L$ (20–25 %)) (*a, b*) та сингенетичні до них газові включення CO_2 -флюїду ($\text{CO}_2 \cdot V + \text{CO}_2 \cdot L$) як гомо-, так і гетерогенного захоплення ($\text{CO}_2 \cdot V + \text{CO}_2 \cdot L + L$) (*c*) у берилі В-7

Fig. 3. Early secondary inclusions of homogeneous capturing filled with H_2O solution (L (75–80 %) + $\text{CO}_2 \cdot L$ (20–25 %)) (*a, b*) and syngenetic to them gaseous inclusions of CO_2 fluid ($\text{CO}_2 \cdot V + \text{CO}_2 \cdot L$), both of homogeneous and heterogeneous capturing ($\text{CO}_2 \cdot V + \text{CO}_2 \cdot L + L$) (*c*) in beryl B-7

граней гексагональної біпіраміди $\{11\bar{2}1\}$. На обох зразках є чимало дрібних граней, символи яких важко визначити.

У процесі приготування препаратів для вивчення зразки були оптично зорієнтовані пара-

лельно осі *c*. Після цього з кожного зразка були виготовлені плоско-паралельні поліровані з обох сторін у площині (0001) пластинки товщиною ~0,25 мм. Ці препарати були використані для визначення хімічного складу зразків, а потім — для вивчення включень за допомогою методів ІЧ-спектроскопії та термобарометрії.

Флюїдні включення у великій кількості були виявлені в обох зразках берилу. Серед них виділено первинні та ранньовторинні включення. До останніх віднесені включення, що утворилися під час заліковування тріщин ще у період росту берилу. Первинні включення мають переважно видовжену вздовж осі L_6 кристала берилу трубчасту форму. Їх розміри змінюються у широких межах від 4—10 до 150—200 мкм, а співвідношення довжини та ширини коливається від 5—10 до ≥ 100 . Довжина окремих перенаповнених або розкритих первинних включень сягає 1 мм і більше. Іноді у порожнинах включень трапляються дрібні фази ксеногенних мінералів.

Ранньовторинні включення у великій кількості знаходяться у залікованих тріщинах. Вони зазвичай мають неправильну форму, а їхній розмір здебільшого становить від 20 до 160 мкм.

Слід відзначити, що первинні і ранньовторинні флюїдні включення зазнавали суттєвих змін форми після консервації у кристали берилу. Вона змінювалася у напрямку набуття рівноважної форми негативних кристалів. Відповідно, йшло перевідкладання речовини мінералу-господаря: одні його ділянки розчинялись під дією флюїду включення, а інші за їх рахунок наростали. Кінетика та направленість цього складного процесу залежать як від розмірів, форми, розташування включень у кристалі, так і від *PT*-параметрів і хімічного складу флюїду включення.

Свідченням цього явища є описані раніше [16] досить поширені у кристалах берилу з пегматитів Волині випадки наростання численних зубчастих виступів на стінках включень, які відділені від мінералу-господаря світловими облямівками (смужками Бекке). У досліджених нами зразках орієнтація оптичних осей таких наростів (рис. 1, *a*, *b*) збігається з орієнтацією мінералу-господаря, що свідчить про епітаксичний характер їх росту. Показники заломлення речовини цих виступів переважно дещо більші за показники заломлення берилу-господаря.

У досліджуваних зразках розчинення стінок включень фіксується у напрямку [0001]. Це добре проявляється на близьких до (0001) поверхнях, де формуються численні негативні гексагональні призми та піраміди (рис. 1, *c*). Перевідкладення розчиненої речовини призводить до появи відділених від тіла мінералу-господаря світловими облямівками численних зубчастих виступів, розташованих здебільшого на поверхнях призми негативного кристала.

Методи досліджень. Рентгеноспектральний мікроаналіз, іонний мікроаналіз та класичний хімічний аналіз. Хімічний склад зразків берилу визначали методом рентгеноспектрального мікроаналізу на приладі *Camebax Microbeam (ZELMI)*, Технічний університет, Берлін). Деталі досліджень наведено у [22]. Для обох зразків був зроблений також класичний силікатний аналіз у лабораторії ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України (аналітик О.П. Красюк). Вміст легких сполук визначали за втратою маси зразків після двох послідовних етапів прожарювання (в.п.п.) за 750 °С протягом 2 год і 1000 °С протягом 45 хв для визначення вмісту H_2O та CO_2 відповідно.

Вміст легких елементів Be та Li у зр. В-5 визначено у тому ж препараті на приладі *Cameca ims 6f (SIMS)* у *GFZ (Potsdam)* під пучком іонів $^{16}O^-$ на ділянках діаметром 5 μm . Стандартами слугували зразки природних та синтетичних берилів з гомогенним розподілом та відомим вмістом Be та Li. Помилка вимірювання складала 0,5 % від встановлених значень для Be та 2,6 — для Li.

Інфрачервона спектроскопія. Поляризовані ІЧ-спектри поглинання в діапазоні 7000—2000 cm^{-1} були отримані на автоматизованому *FTIR* спектрометрі *Bruker IFS-66*, поєднаному з ІЧ-мікроскопом, у Технічному університеті Берліна. Спектри накопичувались упродовж 256 циклів. Оптичний зонд становив 30 мкм, крок сканування — 1 cm^{-1} , спектральне розділення — 2 cm^{-1} .

На першому етапі були отримані спектри чистих ділянок кристалів біля включень. Після цього виміряно спектри через включення або через його окремі ділянки. Спектри включень розраховували як різницю між спектром, отриманим через включення, і спектром мінералу-господаря. Тому на спектрах включень максимумам поглинання берилу відповідають глибокі мінімуми за рахунок зменшення поглинального шару мінералу-господаря на товщину включення.

Хімічний склад, коефіцієнти кристалохімічної формули (на 18 атомів О) та показники заломлення досліджених берилів Волинського родовища
Chemical composition, crystal chemical formulae coefficients (apfu, recalculated on 18 O) and refractive indices of studied beryl crystals from Volyn

Оксиди та елементи	Мікроаналіз		Силікатний аналіз	
	B-5	B-7	B-5	B-7
SiO ₂	66,15 (± 0,40)	65,74 (± 0,09)	65,97	66,02
TiO ₂	< 0,01	< 0,01	0,01	< 0,01
Al ₂ O ₃	18,17 (± 0,15)	18,28 (± 0,11)	18,26	18,41
Cr ₂ O ₃	< 0,01	< 0,01	N. d.	N. d.
Fe ₂ O ₃	0,32 (± 0,03)	0,31 (± 0,04)	0,61	0,63
FeO	—	—	0,04	0,00
MnO	< 0,01	< 0,01	0,01	< 0,01
MgO	0,00	0,08 (± 0,02)	0,21	0,24
CaO	0,00	0,00	0,23	0,34
Na ₂ O	0,06 (± 0,04)	0,10 (± 0,02)	0,32	0,37
K ₂ O	0,02 (± 0,005)	0,02 (± 0,01)	0,22	0,25
Li ₂ O	0,01 ^{××} (± 0,005)	N. d.	0,02	0,03
Cs ₂ O	0,04 (± 0,04)	0,06 (± 0,02)	N. d.	N. d.
BeO	14,19 ^{××} (± 0,10)	13,77 [*] (± 0,06)	13,41	12,89
H ₂ O	N. d.	N. d.	0,32	0,28
CO ₂	" "	" "	0,16	0,16
<i>Total</i>	98,99	98,39	99,79	99,62
Si	5,984	5,993	5,990	6,015
Ti	0,000	0,000	0,001	0,000
Al	1,936	1,963	1,953	1,976
Cr	0,000	0,000	N. d.	N. d.
Fe ³⁺	0,022	0,021	0,042	0,043
Fe ²⁺	0,000	0,000	0,003	0,000
Mn	0,000	0,000	0,001	0,000
Mg	0,000	0,011	0,028	0,033
Ca	0,000	0,000	0,022	0,033
Na	0,011	0,018	0,056	0,065
K	0,002	0,002	0,025	0,029
Li	0,004	N. d.	N. d.	0,011
Cs	0,002	0,002	" "	N. d.
Be	3,085	3,017	2,926	2,822
<i>Total</i>	11,046	11,026	11,056	11,028
<i>Ng</i>	1,572		1,569	
<i>Np</i>	1,566		1,563	
Δ	0,006		0,006	

Примітка. N. d. — не визначалось; ×× — визначено методом SIMS; × — розраховано за стехіометрією.

Note. N. d. — not determined; ×× — determined by SIMS; × — calculated by stoichiometry.

Термометричні і криометричні дослідження включень. Для визначення температури гомогенізації включень в інтервалі 20—600 °С використовували термокамеру В.А. Калюжного [9], точність вимірювань становила ± 2 °С. Заміри температури фазових переходів вмісту включень у діапазоні від +20 до –196 °С з точністю ± 0,2 °С здійснювали за допомогою криокамери [2]. Густина розчину CO₂ визначали за температурою гомогенізації у газу (*Th*

CO₂ · *V*) або рідку (*Th* CO₂ · *L*) фази відповідно до експериментальних даних Амага для чистого CO₂ [24].

Результати. *Хімічний склад берилу.* Результати визначення хімічного складу зразків берилу наведено у таблиці. Ці зразки є хімічно гомогенними, коливання вмісту окремих елементів у різних точках в межах кожного зі зразків не перевищує величини похибки мікророзондового аналізу. Як відзначено раніше,

берили Волинського родовища належать до безлужного різновиду, характерного для заноришових пегматитів [22]. Це підтверджують і нові дані, включно з локальним визначенням вмісту літію та цезію у кількох точках (див. таблицю). Серед лугів переважає Na, вміст якого становить до 0,10 та 0,37 % Na_2O за результатами мікрозондового та силікатного аналізів відповідно.

Систематичне завищення вмісту Na, Fe, Ca, Mg та K у берилі Волинського родовища за даними класичного "мокрого" аналізу у порівнянні з результатами локальних мікрозондових визначень, зроблених у різний час на різних приладах [22], вірогідно, пов'язане з потраплянням до аналізованих класичним методом наважок домішок вторинних фаз. Їхня постійна присутність у вигляді білих або бурих кірочок, примазок та суцільних мас у глибоких конічних фігурах розчинення на поверхні кристалів та у вузьких каналах паралельно осі c легко помітна під мікроскопом.

На основі даних, отриманих за втратою летких компонентів внаслідок термічної обробки, можна зробити висновок про невеликий вміст у матриці зразків берилу води та вуглекислого газу. Скоріш за все, сумарний вміст газів не перевищує кількох десятків відсотка. Такий висновок цілком узгоджується з уявленнями про те, що, на противагу лужним берилам, які містять до 2 мас. % води, в безлужних різновидах її вміст є значно меншим.

Вміст і термобарометрія флюїдних включень. У досліджених кристалах трапляються по три типи первинних і вторинних сингенетичних включень, що відрізняються за наповненням (рис. 2, 3). Цей факт вказує на гетерогенний (водний розчин + фаза CO_2 -флюїду) стан мінералоутворювального флюїду під час росту периферійних частин кристалів берилу. У включення потрапляли обидві фази (водний розчин + CO_2 -флюїд) або лише одна з них. Відповідно, у першому випадку утворилися включення гетерогенного захоплення з різним співвідношенням між фазами CO_2 -флюїду й водного розчину, а у другому — два типи включень гомогенного захоплення.

Температура гомогенізації (Th) включень гомогенного захоплення відповідає температурі їх консервації, тобто дійсній температурі мінералоутворення (T). Th включень гетерогенного захоплення є вищою від температури мінералоутворення. Тобто Th будь-якого вклю-

чення, що утворилося з гетерогенної системи мінералоутворювального флюїду, дорівнює або перевищує температуру його захоплення ($Th \geq T$).

Для систем, що складаються із взаємно розчинних компонентів ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$), Th включень водного розчину гомогенного захоплення відповідає температурі їх консервації, а флюїдний тиск, розрахований за сингенетичними до них включеннями CO_2 -флюїду гомогенного захоплення за цієї температури, — тиску мінералоутворення [9]. Визначені таким способом PT -параметри мінералоутворення відзначаються достовірністю і високою точністю.

Первинні включення гомогенного захоплення CO_2 -флюїду заповнені газом, зазвичай без видимої фази водного розчину. Їхнє наповнення (відсоток від об'єму) становить L (до 5) + $\text{CO}_2 \cdot V$ (понад 95) (рис. 2). Водного розчину іноді не видно, але зазвичай він у вигляді плівки обволікає порожнину включення та фіксується у таких випадках лише завдяки появі кристалогідратів під час криометричних досліджень. Не можна стверджувати, що всі включення з невеликим вмістом водного розчину (до 5 %) — гомогенного захоплення.

У п'яти досліджених нами включеннях гомогенного захоплення CO_2 -флюїду температура його гомогенізації в газову фазу ($Th \text{ CO}_2 \cdot V$) дорівнює приблизно $+8 \dots +10^\circ\text{C}$ (момент гомогенізації фази погано фіксується). Температура потрійної точки CO_2 ($T_{п.т.} \text{ CO}_2$) складає від $-56,8$ до $-57,4^\circ\text{C}$, що вказує на вміст у CO_2 -розчині газових компонентів з нижчою $T_{п.т.}$ (CH_4 , N_2 та ін.). Густина CO_2 -флюїду у включеннях складає $0,125 (Th \text{ CO}_2 \times V = +8^\circ\text{C})$, а за $Th \text{ CO}_2 = +10^\circ\text{C}$ — $0,133 \text{ г/см}^3$. Температура гомогенізації у газову фазу включень, що містять невелику ($\sim 5\%$) кількість водного розчину, є вищою за 295°C . Вони, найімовірніше, відповідають включенням гетерогенного захоплення, оскільки, як буде показано далі, визначена за первинними включеннями водного розчину гомогенного захоплення температура кристалізації берилу значно менша.

У включеннях гомогенного захоплення водного розчину максимальне наповнення рідиною сягає $75\text{—}80\%$ (рис. 2, *a*), а Th дорівнює $+190 \dots +200^\circ\text{C}$. Ці значення відповідають температурі консервації включень, тобто температурі кристалізації відповідних ділянок досліджуваного берилу.

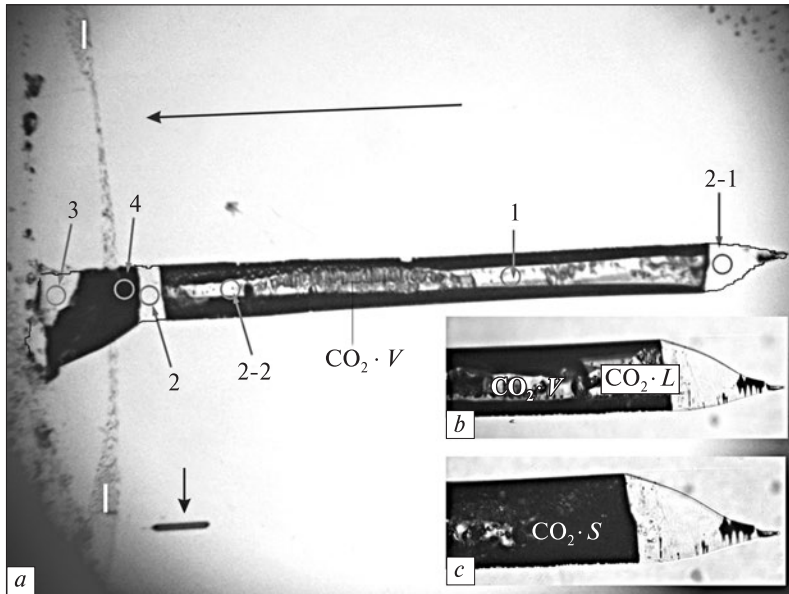


Fig. 4. The general view of the 1.1 mm long refilled primary inclusion in the periphery zone of B-5 crystal. This inclusion was refilled by the fluid which correspond to the content of secondary inclusions of healed crack I—I. Places where IR spectra were measured are shown by circles (a). Spectra measured in areas 2, 2—1, 2—2 and 3 represent reprecipitated beryl. b, c — detail of the inclusion (right side) at temperatures +1 (b) and $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (c). Long arrow shows direction of crystal growth, short arrow points out the primary gaseous inclusion. Phase: $\text{CO}_2 \cdot V$ — gaseous of CO_2 -solution, $\text{CO}_2 \cdot L$ — liquid of CO_2 -solution; $\text{CO}_2 \cdot S$ — solid of CO_2 -solution

Включення гетерогенного захоплення гомогенізуються як у газову, так і у рідку фази за температури вищої від $295\text{--}320\text{ }^{\circ}\text{C}$, тобто вищої від температури консервації первинних включень ($190\text{...}200\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Іноді первинні включення зазнають перенаповнення [10]. До таких належить велике видовжене включення складної будови із CO_2 -фазою (рис. 4). Температура його гомогенізації у газову фазу ($Th\ \text{CO}_2 \cdot V$) дорівнює $+18\text{ }^{\circ}\text{C}$, а густина CO_2 -розчину складає $0,176\text{ г/см}^3$.

Серед **ранньовторинних включень** переважають сингенетичні включення гомогенного захоплення водного розчину і газового CO_2 -флюїду. За результатами термо- та криометричного вивчення 20 таких включень з CO_2 -фазою у зр. В-7, їхнє наповнення складається (відсоток від об'єму) з водного розчину L ($75\text{--}80$) та фази CO_2 ($20\text{--}25$) (рис. 3, a, b). $Th\ \text{CO}_2 \cdot L = +5,5\text{...}+31,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, що відповідає густині рідкої CO_2 -фази від $0,88$ до $0,54\text{ г/см}^3$. Зафіксований інтервал значень температури гомогенізації включень L ($75\text{--}80\%$) + $\text{CO}_2 \cdot L$ ($20\text{--}25\%$) у рідку фазу становить $233\text{--}255\text{ }^{\circ}\text{C}$. Газова фаза CO_2 -флюїду (наповнення включень — L (до 5) + $\text{CO}_2 \cdot V$ ($\geq 95\%$)), що співіснувала з водним розчином, характеризується густиною $0,13\text{--}0,15\text{ г/см}^3$. Флюїдний

тиск таких гетерогенних розчинів — $\sim 15\text{--}20\text{ МПа}$.

Інфрачервона спектроскопія. У діапазоні $7000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ поляризованих ІЧ-спектрів берилу В-5, записаних в області, вільній від включень, домінують вузькі чітко поляризовані смуги молекулярної води у структурних каналах у двох нееквівалентних орієнтаціях (рис. 5, a).

У поляризації $E \parallel c$ найбільш інтенсивною є смуга близько 3700 см^{-1} , а також смуга близько 5274 см^{-1} , що відносяться, відповідно, до валентних симетричних (ν_3) та складних ($\nu_1 + \nu_3$) коливань води I типу (вектор $\text{NH} \parallel c$) [23, 30]. Слабкіша смуга близько 3596 см^{-1} в цій поляризації належить до симетричних валентних коливань (ν_1) води типу II (вектор $\text{NH} \perp c$), пов'язаної з входженням у канали лужних катіонів (переважно Na) [25, 28, 30]. Піки в поляризації $E \perp c$ загалом відзначаються меншою інтенсивністю, серед них також переважають зумовлені водою I типу широкі бокові смуги в області 3870 та 3510 см^{-1} (сума та різниця ν_3 з ротаційною модою) та пік близько 3550 см^{-1} (ν_1), а також вузька повністю поляризована смуга (ν_3) розташованих у каналах лінійних молекул CO_2 близько 2360 см^{-1} .

Дуже вузький слабо поляризований пік (3663 cm^{-1}), властивий всім досліджуваним нами берилам Волині, може бути зумовлений коливаннями груп OH^- або іонів H_3O^+ . Детальне вивчення його природи виходить за межі цієї статті. Для нашої роботи важливо відзначити, що цей пік пов'язаний з коливаннями зв'язків $\text{O}-\text{H}$ у кристалі-господарі, а не у включеннях, а також те, що його присутність у спектрах, як і домінування у них води типу I, свідчать про низький вміст лугів у матриці берилу.

Поляризовані спектри з різних ділянок великого складного включення (рис. 4) суттєво розрізняються між собою, що свідчить про різне наповнення включення у різних його частинах, і відрізняються від спектрів вмісного берилу. Найпростіші ІЧ-спектри отримані у прозорій центральній частині включення (рис. 5, *b*). У них домінує неполяризована широка смуга складної конфігурації з центральним вузьким максимумом близько 2350 cm^{-1} , типова для газової фази CO_2 (валентні коливання ν_3 ускладнені комбінаціями з обертовими та трансляційними модами вільних молекул). Натомість на місці поляризованих смуг молекулярної води обох типів у каналах в спектрах спостерігаються мінімуми поглинання (<0).

Оскільки спектр включень розраховували відносно спектра вмісного мінералу, тобто шляхом віднімання спектра матриці берилу від спектра, записаного крізь включення у відповідній поляризації, то від'ємні значення на рис. 4—6 виникають внаслідок зменшення товщини поглинального шару кристала на товщину включення. Відповідно, вони з'являються на місці максимумів поглинання у спектрах мінералу-господаря. Виходячи з цього можна стверджувати, що центральна ділянка складного перенаповненого включення заповнена "чистою" газовою фазою CO_2 . Будь-які інші ІЧ-активні сполуки в цій частині включення в межах чутливості методу відсутні.

Поляризовані спектри, отримані в чотирьох точках у найпрозоріших прикінцевих (2, 2-1, 3) частинах включення та у наблизеній до центру точці 2-2 (рис. 4), подібні за набором смуг і дещо відрізняються один від одного лише за їх відносною інтенсивністю. Характерні спектри цього типу, записані у точці 3, наведені на рис. 5, *c* та 6, *b*. На відміну від описаних вище і від спектрів включень, від-

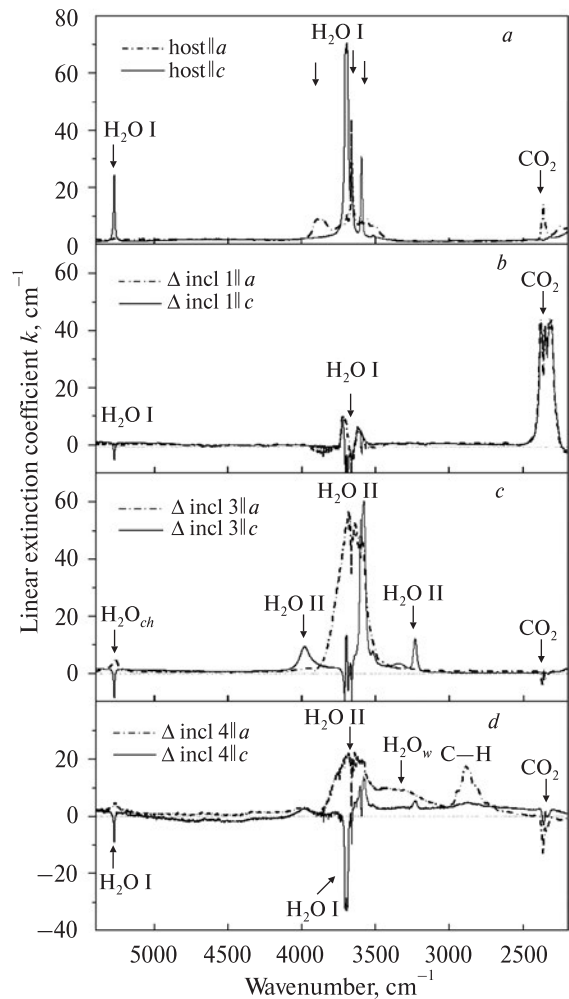


Рис. 5. Поляризовані ІЧ-спектри первинного перенаповненого включення в берилі В-5 (див. рис. 4): *a* — спектри кристала вмісного берилу з панівними смугами води I типу; *b* — спектри в точці 1 включення з неполяризованою смугою газової фази CO_2 ; *c* — представницькі спектри перекристалізованого берилу у точці 3; *d* — спектри гетерогенної частини включення (точка 4) з фазами пізнього берилу, водного розчину та вуглеводнів

Fig. 5. Polarized IR spectra of the refilled primary inclusion in beryl B-5 (see Fig. 4): *a* — spectra of the host crystal demonstrate dominant set of bands characteristic of water I; *b* — spectra measured in area 1 of Fig. 3 show unpolarized strong bands of homogeneous gaseous CO_2 phase; *c* — representative spectra of recrystallized beryl measured in area 3; *d* — spectra of heterogeneous beryl-, hydrocarbons- and water-contained part of the inclusion (area 4)

мих авторам з літератури, ці спектри не містять слідів смуг газово-рідинних фаз, а відповідають поляризованим спектрам кристалів берилу, що кардинально відрізняється за складом молекул у каналах від основної маси вмісного кристала. В обох поляризаціях з'явля-

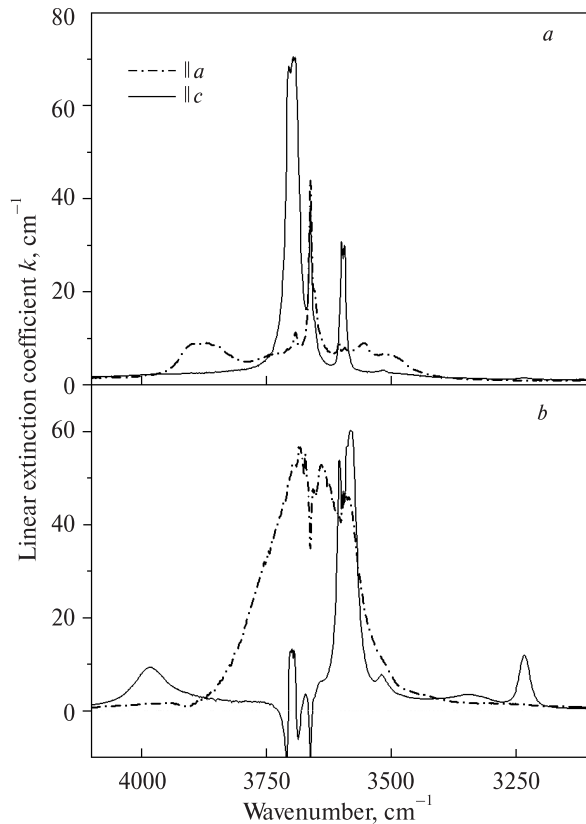


Рис. 6. Поляризовані ІЧ-спектри поглинання в діапазоні основних коливань H_2O : кристала-господаря (а) і новоутвореного берилу у флюїдному включенні, точка 3 (b). Порівняння спектрів а і b демонструє зміну панівного типу води у структурних каналах берилу з типу I в мінералі-господарі на тип II у перевідкладеному берилі

Fig. 6. Polarized IR absorption spectra in the region of the main H_2O absorption measured through the host crystal (a) and through recrystallized inclusion area 3 (b). Comparison of spectra shown in a and b parts clearly demonstrates change of water type from the predominant type I in the host crystal to water II in secondary ledge recrystallized beryl

ються дуже інтенсивні (особливо з огляду на те, що товщина включення складає лише близько 25 % загальної товщини препарату) смуги води типу II: у області 3585 і 3605 cm^{-1} ($\parallel c$, розщеплена мода ν_1 [27]) та широка смуга близько 3655 cm^{-1} ($\perp c$, ν_3), слабкіші піки близько 3234 cm^{-1} ($\parallel c$, перший обертон деформаційної моди ν_2) та широкі бокові сателіти у області 3340 та 3980 cm^{-1} ($\parallel c$), що супроводжують центральну смугу ν_3 близько 3655 cm^{-1} ($\perp c$). Водночас на місці всіх смуг води типу I і смуги коливань молекул CO_2 в каналах, які домінували у спектрах вмісного берилу (рис. 5, a; 6, a), у цих спектрах спостерігаються мінімуми (рис. 5, c; 6, b).

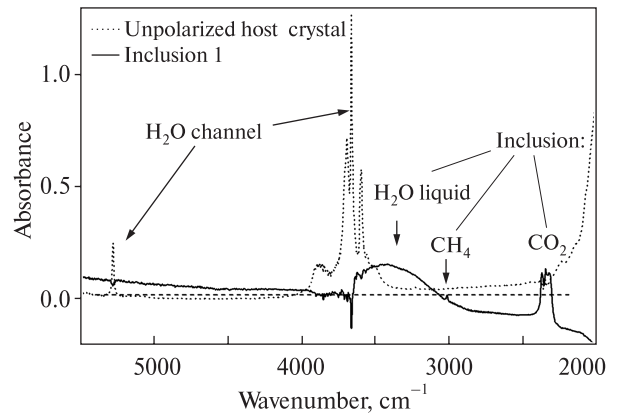


Рис. 7. ІЧ-спектри поглинання (неполяризовані) мінералу-господаря та ранньовторинного включення (відносно вмісної кристалічної матриці) у пластинці берилу В-7 товщиною 0,27 мм. Від'ємні максимуми поглинання вказують на смуги, характерні для кристала-господаря, позитивні — на смуги молекул у складі газово-рідкого включення

Fig. 7. Unpolarized infrared absorption spectra measured through the pure 0.27 mm thick host beryl crystal B-7 (dotted line) and through the typical secondary inclusion using the spectrum of host beryl as reference. Negative maximums detect the absorption bands in the spectrum of the host crystal, whereas positive indicate vibrations of molecules in the fluid inclusion

Таким чином, можна констатувати, що у цій та подібній зонах перенаповненого включення воно повністю заповнене берилем, утвореним пізніше, який епітаксично наростає на берил основного кристала, але докорінно відрізняється від нього за вмістом структурних каналів. На відміну від типового безлужного основного кристала берилу з невеликою кількістю води типу I та молекул CO_2 у каналах, берил включення належить до збагаченого водою лужного типу, про що свідчить домінування в каналах води II типу.

Ще один тип спектрів отримано у темній непрозорій у видимому діапазоні ділянці включення, прилеглій до його перетину з залікованою тріщиною (див. точка 4, рис. 4). На додаток до описаних вище смуг води II типу та мінімумів на місці піків води I типу та CO_2 , в спектрах цієї області присутня дуже широка смуга рідини H_2O в районі 3400 cm^{-1} , а також досить інтенсивна смуга в області коливань C—H груп з максимумом близько 2885 cm^{-1} , вірогідно, пов'язана з присутністю етану C_2H_6 (рис. 5, d). Зауважимо, що різна інтенсивність смуг води та вуглеводнів у різних поляризаціях може бути зумовлена зміною співвідношення різних фаз в об'ємі включення за не-

повного перекриття областей запису спектрів у двох поляризаціях.

На підставі цих даних можна стверджувати, що в цій ділянці вміст включення представлений кристалічною (пізній берил) та рідкою (водний розчин та вуглеводневі сполуки) фазами, тобто має гетерофазний характер. Вірогідно, саме плівка вуглеводневих сполук на стінках включення робить його непрозорим у видимому діапазоні. Можливо, вода та легкі вуглеводневі сполуки частково представлені також у вигляді газу.

У зр. В-7 за допомогою методу ІЧ-спектроскопії були досліджені *in situ* п'ять прозорих ранньовторинних включень округлої форми, подібних до зображених на рис. 3, *a*, *b*. Всі спектри включень виявились однотипними з добре проявленими смугами води (у вигляді рідини) близько 3400 см^{-1} , вуглекислого газу (2350 см^{-1}) та слабким піком метану (3010 см^{-1}) (рис. 7). Відносна інтенсивність піків цих компонентів у спектрах різних включень змінюється у вузьких межах (до 10 %), що підтверджує їх приналежність до однієї генерації включень гомогенного захоплення. На місці смуг молекулярної води обох типів у спектрі вмісного берилу, у спектрах ранньовторинних включень знаходяться мінімуми поглинання. Таким чином, спектроскопічні дані свідчать про гетерогенний вміст включень цього типу, що складаються з водного розчину і газової фази CO_2 з домішкою метану.

Обговорення результатів та висновки. Різне наповнення первинних флюїдних включень, виявлених у периферійних частинах досліджених кристалів берилу, свідчить, що на завершальному етапі формування камерних пегматитів Волині ріст його кристалів відбувався із гетерогенного флюїду (водного розчину + фази CO_2). Кристалізацію мінералів пегматитів із подібної гетерогенної системи було зафіксовано вперше на кристалах кварцу, а потім топазу [18]. У берилі до нашої знахідки мінералоутворювальні розчини такого складу (водний розчин + фаза CO_2) фіксувалися лише за посткристалізаційними включеннями [20, 21]. Відомо також, що кристалізація з гетерогенної системи властива берилу зони вилуговування камерних пегматитів Волині [19].

Встановлені за даними досліджень первинних флюїдних включень *PT*-параметри кристалізації периферійної зони берилу В-5 становлять $190\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ та $10\text{--}13\text{ МПа}$. Оскільки

система мінералоутворення була вже гідродинамічно відкритою, то глибина, на якій перебував досліджуваний берил у завершальний період росту кристала, складає орієнтовно $1,0\text{--}1,3\text{ км}$. Ці значення істотно менші від раніше опублікованих [4, 6, 18].

PT-параметри консервації ранньовторинних включень у зр. В-7 — це значно вищі флюїдний тиск і температура: $15\text{--}20\text{ МПа}$ і $233\text{--}255\text{ }^\circ\text{C}$. Таким чином, зафіксовано зростання *PT*-параметрів мінералоутворювального середовища внаслідок надходження у водний розчин камери пегматиту молодшого потоку CO_2 -флюїду, що мав вищі значення тиску і температури. Іншими словами, пульсаційне надходження CO_2 -флюїду визначало зміну *PT*-параметрів мінералоутворення камерних пегматитів на пізньому етапі їх формування. На деяких ділянках пегматитів надходження пізніх порцій CO_2 -флюїду було настільки інтенсивним, що внаслідок зростання температури порозтріскувалися первинні та ранньовторинні рідкі включення водного розчину у кварці [1, 5, 6, 18].

За інтегральною інтенсивністю основних мод CH_4 та CO_2 в ІЧ-спектрах в інтервалах $2970\text{--}3050$ та $2250\text{--}2550\text{ см}^{-1}$ відповідно (рис. 7) розраховано співвідношення цих газів у ранньовторинних включеннях зр. В-7. Приймаючи співвідношення значень абсолютних мольних ІЧ-поглинань CH_4 (3018 см^{-1})/ CO_2 (2349 см^{-1}) рівними $9,3$ [26, 31], ми визначили мольне співвідношення $x(\text{CH}_4)/x(\text{CO}_2) = 0,15$. Це відповідає відсотковому складу газової CO_2 -фази — $87\text{CO}_2 + 13\text{CH}_4$. Враховуючи склад ранньовторинних включень, зафіксовані ними значення *PT*-параметрів обумовлені надходженням у камеру нових порцій мінералоутворювального CO_2 -флюїду з вищою температурою і тиском, що перевищував гідростатичний.

Еволюція мінералоутворювального флюїду супроводжувалася помітними змінами форми флюїдних включень, що проявилися в утворенні на їх стінках зубчастих наростів, відділених від речовини берилу-господаря світловими облямівками (смушками Бекке) (рис. 2). Світлова облямівка виникає тоді, коли речовина, перевідкладена за інших *PT-X* параметрів, ніж основна маса кристала, відрізняється від прилеглих його ділянок за показниками заломлення (*a*, отже, і за хімічним складом). У досліджених зразках показники заломлення

перевідкладеної речовини у включеннях більші, ніж показники основної маси берилу (таблиця). Результати ІЧ-спектроскопії *in situ* в точках 2, 2—1, 2—2 та 3 складного включення (рис. 4) свідчать, що структурні канали перевідкладеного берилу заповнені великою кількістю води II типу. Відомо, що поява цього типу молекул H_2O прямо пов'язана з розташованими у звуженнях каналів іонами Na^+ , концентрація яких і контролює вміст води даного типу [25, 27]. Таким чином, різниця у показниках заломлення між основною масою берилу та його новоутвореними ділянками у включеннях може бути обумовлена значним зростанням вмісту H_2O та Na у структурних каналах перевідкладеного берилу у порівнянні з речовиною вмісного безлужного кристала.

Зауважимо, що подібні зубчасті виступи, відділені від речовини мінералу-господаря світловими облямівками, описані у включеннях кристалів берилу і топазу Волині ще Г.Г. Леммлейном [14, 16]. Він вважав, що їх утворення є наслідком зниження розчинності мінералу-господаря у захопленому флюїді зі зниженням температури. Внаслідок такого процесу має відбуватися зменшення об'єму включення. Але розчинність берилу у водно-вуглекислому флюїді відносно низька, тому запропонована Г.Г. Леммлейном модель не може пояснити відкладання такої великої кількості речовини (до 20—25 %, див. рис. 4). Пізніше на прикладі топазу було доведено, що ці нарости утворилися внаслідок перевідкладення речовини мінералу-господаря у процесі набуття порожниною форми рівноважного негативного кристала за *PT-X* умов, відмінних від умов захоплення [3]. Відповідно до цієї концепції, зміна форми включень буде відбуватися і за умови низької концентрації речовини берилу в розчині.

Найбільш пізні серед задокументованих до цього часу етапів росту кристалів берилу в пегматитових камерах Волині фіксуються за даними вивчення перенаповненого складного включення у периферійній частині зр. В-5 (рис. 4). Цікавою особливістю цього включення є різний склад флюїду в окремих його частинах, розділених суцільною "перегородкою" перевідкладеного берилу (див. рис. 5, *b, d*). Для пояснення даного факту слід припустити двостадійну зміну форми й наповнення включення. Більш рання відбувалася до перенаповнення включення розчином, що надходив по

тріщині I—I. Під час цієї стадії виникла суцільна "перегородка", що розділила включення на дві частини. Пізніше у безпосередньо прилеглу до тріщини частину включення потрапила нова порція збагаченого легкими вуглеводневими сполуками водного розчину. Завдяки плівці вуглеводневих сполук ця частина непрозора у видимому діапазоні (див. рис. 4, ділянка 4). Зазначимо, що у включеннях з CO_2 -флюїдом у кварці раніше були виявлені плівки твердих, тобто важких, вуглеводнів [18, 6].

Характерною рисою флюїду центральної частини включення, обмеженої з обох сторін багатоводним новоутвореним бериллом, є практично повна відсутність у ньому водної фази (див. рис. 4, ділянка 1; рис. 5, *b*). На думку авторів, пояснити цей факт можна тим, що під час зміни форми включення перевідкладена речовина має інший хімічний склад, ніж основна маса берилу. Оскільки цей процес відбувається у замкнутому об'ємі, то зазнає змін хімічний склад флюїду включення. Через те, що речовина новоутвореного берилу містить значно більше води та Na , відбувається зневоднення залишкового флюїду включення та втрата ним Na . Більше того, запропоноване пояснення підкреслює вирішальну роль водно-сольового розчину у процесах розчинення, переносу та рекристалізації речовини берилу у включеннях. При цьому, ймовірно, для підтримки даного процесу за низькотемпературних умов достатньо навіть тонкої плівки такого розчину на стінках включень. Так, за умови максимального насичення структурних каналів молекулами води (1 молекула H_2O на 18 формульних атомів O), H_2O складає близько 2,5 мас. % берилу. Враховуючи густину берилу, ця кількість води могла би заповнювати дещо більше 6 % об'єму водовмісного берилу. У нашому випадку це відповідає приблизно 2 % об'єму складного включення (рис. 4).

Автори висловлюють щире подяку З.Т. Гнелицькій (Виробничо-комерційна фірма "АТК", Київ) за допомогу в підготовці препаратів та Ф. Галберту (Технічний університет (ТУ), Берлін) за мікрозондові аналізи берилу. Дослідження хімічного складу та ІЧ-спектрів були виконані в Берліні (ТУ) та Потсдамі (GFZ) завдяки гранту від фонду DFG.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Возняк Д.К.* До визначення глибини формування заноришових пегматитів Волині та оцінки потужності їх поширення на глибину // *Мінерал. журн.* — 2003. — **25**, № 1. — С. 43—49.
2. *Возняк Д.К.* Мікрровключення та реконструкція умов ендегенного мінералоутворення. — К. : *Наук. думка*, 2007. — 280 с.
3. *Возняк Д.К., Калюжний В.А.* Преобразование формы включений в минералах переменного состава и его влияние на состав изолированного в вакуолях маточного раствора (на примере топаза из Волины) // *Докл. АН СССР.* — 1973. — **212**, № 6. — С. 1192—1195.
4. *Возняк Д.К., Калюжний В.А.* Использование растресканных включений для восстановления РТ-условий мінералоутворення (на примере кварца пегматитов Волини) // *Мінерал. сб. Львов. ун-та.* — 1976. — № 30, вып. 2. — С. 31—40.
5. *Возняк Д.К., Остапенко С.С., Вишневецький О.А., Галлабурда Ю.А.* Сингенетичні напівсферичні концентрично-зональні вклучення гематиту у кварці заноришових пегматитів Волині // *Зап. Укр. мінерал. т-ва.* — 2010. — **7**. — С. 18—27.
6. *Возняк Д.К., Павлишин В.І.* Фізико-хімічні умови формування та особливості локалізації заноришових пегматитів Волині (Український щит) // *Мінерал. журн.* — 2008. — **30**, № 1. — С. 5—20.
7. *Гинзбург А.И.* Некоторые проблемы образования эндогенных редкометальных месторождений // *Геология руд. месторождений.* — 1967. — **9**, № 5. — С. 5—14.
8. *Кадик А.А., Луканин О.А.* Поведение воды и углекислоты в магматических процессах, определяемое их растворимостью // *Геохимия.* — 1973. — № 2. — С. 163—180.
9. *Калюжний В.А.* Методи вивчення багатозонних вклучень у мінералах. — К. : Вид-во АН УРСР, 1960. — 168 с.
10. *Калюжний В.А.* Перенаполнение жидких включений в минералах и его генетическое значение // *Мінерал. сб. Львов. ун-та.* — 1971. — № 25, вып. 2. — С. 124—131.
11. *Калюжний В.А.* Основы учения о минералообразующих флюидах. — Киев : *Наук. думка*, 1982. — 239 с.
12. *Косухин О.Н., Бакуменко И.Т., Чупин В.И.* Магматогенный этап формирования гранитных пегматитов. — Новосибирск : *Наука*, 1984. — 137 с. — (Тр. Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР ; Вып. 476).
13. *Лазаренко Е.К., Павлишин В.И., Латыш В.Т., Сорокин Ю.Г.* Мінералогія і генезис камерних пегматитов Волини. — Львов : Вища шк., 1973. — 360 с.
14. *Леммлейн Г.Г.* О соотношении современного и первоначального объемов жидких включений в минералах // *Докл. АН СССР.* — 1950. — **72**, № 4. — С. 775—778.
15. *Леммлейн Г.Г.* Классификация жидких включений в минералах // *Зап. Всес. мінерал. о-ва.* — 1959. — **88**, № 2. — С. 137—143.
16. *Леммлейн Г.Г., Кляя М.О.* Преобразование формы жидких включений при изменении температуры // *Кристаллография.* — 1958. — **89**, № 2. — С. 206—208.
17. *Личак И.Л.* Петрология Коростенского плутона. — Киев : *Наук. думка*, 1983. — 247 с.
18. *Мінералоутворюючі флюїди та парагенезиси мінералів пегматитів заноришевого типу України (рідкі вклучення, термобарометрія, геохімія)* / Відп. ред. В.А. Калюжний. — К. : *Наук. думка*, 1971. — 216 с.
19. *Наумко І.М.* Акцесорний берил із зон вилуговання топаз-моріонових пегматитів Волині // *Мінерал. журн.* — 1999. — **21**, № 5/6. — С. 22—28.
20. *Ремешило Б.Г.* О жидких включениях в акцессорном берилле занорышевых пегматитов Украины // *Мінерал. сб. Львов. ун-та.* — 1971. — № 25, вып. 3. — С. 262—264.
21. *Ремешило Б.Г.* Включения в акцессорном берилле метасоматически измененных пород (на примере занорышевых пегматитов Волины) // *Там же.* — 1972. — № 26, вып. 3. — С. 318—320.
22. *Хоменко В.М., Вишневецький О.А., Гнелицька З.Т., Каменчук В.К.* Кристалохімія берилів Волинського родовища за даними рентгеноспектрального мікроаналізу, оптичної та інфрачервоної спектроскопії // *Мінерал. журн.* — 2007. — **29**, № 3. — С. 70—81.
23. *Aines R.D., Rossman G.R.* The high temperature behavior of water and carbon dioxide in cordierite and beryl // *Amer. Miner.* — 1984. — **69**. — P. 319—327.
24. *Amagat E.N.* Sur la détermination de la deusité des gas liquéfiés et de leurs vapeurs saturées // *Comptes Rendus.* — 1892. — **114**. — P. 1093—1098.
25. *Aurischio C., Grubessi O., Zecchini P.* Infrared spectroscopy and crystal chemistry of the beryl group // *Can. Miner.* — 1994. — **32**. — P. 55—68.
26. *Barres O., Burneau A., Dubessy J., Pagel M.* Application of micro-FT-IR spectroscopy to individual hydrocarbon fluid inclusion analysis // *Appl. Spectrosc.* — 1987. — **41**, No 6. — P. 1000—1008.
27. *Fukuda J., Shinoda K.* Coordination of water molecules with Na⁺ cations in beryl channel as determined by polarized IR spectroscopy // *Phys. and Chem. Minerals.* — 2008. — **35**. — P. 347—357.
28. *Fukuda J., Shinoda K., Nakashima S. et al.* Polarized infrared spectroscopic study of diffusion of water molecules along structure channels in beryl // *Amer. Miner.* — 2009. — **94**. — P. 981—985.
29. *Thomas R., Davidson P., Badanina E.* A melt and fluid inclusion assemblage in beryl from pegmatite in the Orlovka amazonite granite, East Transbaikalia, Russia : implications for pegmatite-forming melt systems // *Miner. Petrol.* — 2009. — **96**. — P. 129—140.
30. *Wood D.L., Nassau K.* Infrared spectra of foreign molecules in beryl // *J. Chem. Phys.* — 1967. — **47**. — P. 2220—2228.
31. *Wopenka B., Pasteris J.D., Freeman J.J.* Analysis of individual fluid inclusions by Fourier transform infrared and Raman microspectroscopy // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 1990. — **54**. — P. 519—533.

Надійшла 21.03.2012

Д.К. Возняк, В.М. Хоменко, Г. Франц, М. Виденбек

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ
ЗАВЕРШАЮЩЕГО ЭТАПА СТАНОВЛЕНИЯ
ПЕГМАТИТИВ ВОЛЫНИ ПО ДАННЫМ
ТЕРМОБАРОМЕТРИИ И ИНФРАКРАСНОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ БЕРИЛЛА

Флюидные включения в периферийных частях кристаллов берилла камерных пегматитов Волыни были исследованы с помощью комплекса методов термобарометрии в комбинации с локальной инфракрасной (ИК) спектроскопией *in situ*. Выделены генерации первичных, ранневторичных и перенаполненных первичных включений, которые фиксируют разные эпизоды завершающего этапа становления пегматитов. Наполнение первичных включений подтверждает рост периферийных зон кристаллов берилла из гетерогенного флюида (водный раствор + фаза CO₂) в условиях открытой гидродинамической системы при температуре 190–200 °С и давлении 10–13 МПа, что соответствует глубине 1,0–1,3 км. Результаты термо- и криометрических исследований ранневторичных включений позволяют определить значение флюидного давления 15–20 МПа при температуре 233–255 °С. По интенсивности полос в ИК-спектрах этой группы включений установлено, что их газовая фаза соответствует составу 87 % CO₂ + 13 % CH₄. Захват ранневторичных включений происходил при кратковременном повышении температуры вследствие поступления новой порции высокотемпературного CO₂-флюида. Перенаполненное первичное включение характеризуется разным составом флюида в его разделенных перегородкой из переотложенного берилла частях, что свидетельствует о двух стадиях изменения его формы и наполнения. Температура гомогенизации более раннего CO₂-флюида центральной части включения в газовую фазу ($Th\ CO_2 \cdot V$) составляет +18 °С, а плотность CO₂-раствора — 0,176 г/см³. Позднее в прилегающую к трещине часть включения попал обогащенный углеродородными соединениями водный раствор. По данным ИК-спектроскопии установлено, что вещество перегородки и зубчатых наростов на стенках перенаполненного включения — щелочной берилл, обогащенный водой II типа. Он образовался путем эпитаксического нарастания на поверхность вмещающего кристалла в процессе обретения включением равновесной формы негативного кристалла при *PT-X* условиях, отличных от условий во время его захвата.

D.K. Voznjak, V.M. Khomenko, G. Franz, M. Wiedenbeck

PHYSIC-CHEMICAL CONDITIONS
OF THE LATE STAGE OF VOLYN PEGMATITE
EVOLUTION: FLUID INCLUSIONS IN BERYL
STUDIED BY THERMOBAROMETRY
AND IR SPECTROSCOPY METHODS

Fluid inclusions in rim parts of beryl crystals from Volyn camera pegmatite bodies (NW Ukraine) were studied by thermobarometry and local FTIR methods *in situ*. Generations of primary, early-secondary and refilled primary inclusions were distinguished. They record different episodes in finishing phase of pegmatite's formation. Fluid composition of primary inclusions evidences growth of the beryl rim zone from heterogeneous fluid (water solution + CO₂ phase) under conditions of open system at temperature 190–200 °C and pressure 10–13 MPa. These PT parameters correspond to 1.0–1.3 km depth in the Earth crust. Results of thermo- and cryometric measurements of the early-secondary inclusions fix PT values of their closure: 15–20 MPa and 233–255 °C. Composition of gaseous phase in these inclusions was determined using intensities of the characteristic vibrational modes in the FTIR spectra. It is rather stable and consists of 87 % CO₂ and 13 % CH₄. Capture of the early-secondary inclusions occurred during the short episode of temperature increase caused by entrance of a new portion of the high-temperature CO₂-fluid into the pegmatite body. The refilled primary inclusion shows different fluid composition in its two parts separated by reprecipitated beryl material. This difference was caused by two separated in time stages of the fluid entrance through the same crack. Homogenization temperature of the earlier CO₂-fluid allocated in the central part of inclusion into gaseous phase ($Th\ CO_2 \cdot V$) is +18 °C, a density of the CO₂-solution is 0.176 g/cm³. The adjacent to the crack part of this inclusion was filled later with enriched in hydrocarbons water solution. Polarized IR spectra measured through the recrystallized beryl material of the partition and notched secondary crystals on the inclusions' walls show typical sets of bands caused by "type II" molecular water in structural channels of Na-enriched beryl. This late secondary beryl overgrows epitaxially the alkali-free host beryl on the walls of inclusions during their geometrical transformation into the equilibrated shape of negative crystal.

УДК 549.514.53 : 54-162.32 : 543.422.25

**А.Б. Брик, Е.А. Калиниченко, А.А. Кульчицкая,
А.М. Калиниченко, Е.А. Пашенко, Ю.В. Карданец**

Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеново НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail : abrik@igmof.gov.ua

ФОРМЫ КРЕМНЕЗЕМА И ПРОТОНСОДЕРЖАЩИЕ ГРУППИРОВКИ В ОПАЛЕ ПО ДАННЫМ ЯМР

С помощью методов *MAS* ЯМР ^1H и ^{29}Si исследованы распределение молекул H_2O и OH -групп и конфигурации кремнезема в образцах обыкновенного ($\sim 3,9$ мас. % воды) и благородного ($\sim 7,9$ мас. % воды) опала из Екатериновского рудопроявления (Приазовье, Украина). Показано, что оба вида опала сформированы наноглобулами кремнезема в одинаковой конфигурации Q^4 кристобалитового типа, однако формы нахождения в них протонов существенно различаются. Кроме того, в широких порах обыкновенного опала находится кремнезем в дефектной конфигурации Q^3 . В обыкновенном опале на поверхности открытых пор и аморфного кремнезема в порах расположен слой молекул H_2O , адсорбированных на поверхностных SiOH -группах. Молекулы H_2O (≥ 60 % общего количества протонов) удаляются из опала при 150°C . Большая часть SiOH -групп (~ 20 % протонов) и, предположительно, карбоксильные группы (~ 7 % протонов) на поверхности разрушаются при $150\text{--}250^\circ\text{C}$, изолированные поверхностные SiOH -группы (~ 1 % протонов) — при 550°C . После отжига при 650°C остаются SiOH -группы (~ 6 % протонов), локализованные на дефектах силикатной матрицы. При регидратации на воздухе обыкновенного опала, прогретого при 150°C , H -содержащий слой на поверхности пористой структуры в объеме образца в значительной степени восстанавливается. В благородном опале молекулы H_2O содержатся преимущественно в закрытых окта- и тетраэдрических наноразмерных пустотах, образующихся при кубической упаковке вторичных глобул. Состояние молекул воды в таких пустотах подобно таковому в газовой-жидких включениях в кварце. В относительно открытых порах содержатся молекулы H_2O (~ 15 % протонов), удаляющиеся при 150°C , на поверхности таких пор возможно наличие незначительного количества SiOH -групп. Молекулы H_2O из закрытых октаэдрических (~ 43 % протонов) и тетраэдрических (~ 33 % протонов) пустот удаляются при 550 и 650°C соответственно. После отжига при 650°C остаются молекулы H_2O (~ 10 % протонов) в закрытых микропорах между первичными глобулами. Сетка водородных связей между молекулами H_2O в октаэдрических пустотах подобна таковой в объемной воде, в тетраэдрических пустотах и микропорах — таковой в воде возле поверхности кварца.

Введение. К опалу относят природные твердые скопления гидратированного кремнезема $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, разнообразные по цвету и прозрачности — от бесцветных, стекловатых до непрозрачных молочно-белых [1, 2, 7, 10—13]. В зависимости от строения выделяют две разновидности — обыкновенный (*common opal*) и благородный (*precious* или *noble opal*) опал [2, 7, 10]. Для благородного опала характерен радужный отблеск вследствие дифракции падающих лучей белого света. Опал оптически

изотропен и в большинстве рентгеноаморфен (*A-opal*). Иногда в его структуре присутствуют элементы кристобалита (*C-opal*) или смеси кристобалита и тридимита (*CT-opal*) [1, 2, 10—13].

A-опал представляет собой агломераты почти сферических частиц аморфного кремнезема диаметром $150\text{--}450$ нм (вторичных глобул) [1, 2, 13]. Эти частицы образованы концентрическими слоями сферических наночастиц диаметром $50\text{--}10$ нм (первичных глобул), которые наслаиваются вокруг центрального ядра диаметром ~ 50 нм. Размеры пор между первичными глобулами не превышают $1\text{--}2$ нм, между вторичными глобулами — на один—два

© А.Б. БРИК, Е.А. КАЛИНИЧЕНКО,
А.А. КУЛЬЧИЦКАЯ, А.М. КАЛИНИЧЕНКО,
Е.А. ПАШЕНКО, Ю.В. КАРДАНЕЦ, 2012

порядка больше. Вторичные глобулы в обыкновенном опале разного размера и упакованы беспорядочно, в благородном — одинакового размера и упакованы по принципу плотнейшей кубической, иногда гексагональной, упаковки. В порах между вторичными глобулами могут находиться аморфный кремнезем, вода, воздух или летучие компоненты [1, 2, 4, 13]. Если поры между глобулами заполнены кремнеземом или водой частично, дифракционный эффект проявляется сильнее.

Вода захватывается в структуру опала при формировании глобул кремнезема: обыкновенный опал содержит 1—4, благородный — 6—10 мас. % воды [1, 3, 11]. Молекулы H_2O могут быть адсорбированы на силанольных (SiOH-) группах поверхности кремнезема или удерживаться в закрытых порах подобно газовой-жидким включениям. В опале могут присутствовать углеродсодержащие группы разного типа, адсорбированные или хемосорбированные на поверхности кремнезема [1].

Хотя природа воды в опале длительное время исследуется с применением разных методов, в том числе метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [1, 10—12 и др.], однако детали строения опала, его фазовый состав, формы вхождения воды в структуру и влияние этих факторов на особенности светопреломления изучены недостаточно. Наличие и локализация OH-групп в опале разных типов остается дискуссионным вопросом [1, 4, 11].

Несколько разновидностей СТ-опала из Екатериновского рудопоявления в Приазовье (Украина) были частично исследованы ранее с помощью методов пиролизной газохроматографии и ЯМР [3, 4]. Установлено, что количество воды, выделяющейся при нагреве до 650 °С из обыкновенного и благородного опала, существенно различается: 1,5—2,5 и 4,5—6,3 мас. % соответственно [3]. По количеству нелетучих примесей эти разновидности практически не одинаковы, но из обыкновенного опала выделяется заметно больше летучих соединений (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 и др.), что было объяснено наличием в пористой структуре углеродсодержащих соединений [4]. Исследования с помощью метода ЯМР [3] показали, что состояние воды в обыкновенном опале подобно таковому в силикагеле (молекулы H_2O адсорбированы на SiOH-группах на поверхности широких пор), в благородном опале — состоянию воды жидких включений

в кварце. Большая часть воды в исследованном благородном опале (~80 %) захвачена в закрытых порах разного размера и удаляется при отжиге от 200 до 500 °С.

Целью данной работы было определение форм вхождения протонов и конфигурации кремнезема в структуре обыкновенного и благородного опала.

Объекты и методика исследования. Были исследованы образцы СТ-опала из Екатериновского рудопоявления в Приазовье (Украина): обыкновенный (обр. 1) и благородный (обр. 2), слагающие прожилки и миндалины в песчаниках над корой выветривания гранитов каменноугольного комплекса [5]. Опал обыкновенный — молочно-белый, в штуфах непрозрачный, фарфоровидный. Благородный опал слегка просвечивает, голубоватый, локально проявляет радужный эффект. При нагревании до 1000 °С из образцов обыкновенного и благородного опала выделяется 3,9 и 7,9 мас. % воды соответственно [3].

Для сопоставления были зарегистрированы спектры *magic angle spinning* (MAS) ЯМР 1H и ^{29}Si синтетического силикагеля марки КСМ (обр. 3) и природного кварца (обр. 4).

Образцы ступенчато прогревали в течение 30 мин в атмосфере воздуха в температурном интервале $T = 150—650$ °С. Для исследования закономерностей регидратации обыкновенного опала образец прогревали при 150 °С, регидратировали в течение 7 и 14 сут, прогревали при 400 °С и регидратировали в течение 7 сут. Регидратация проходила в комнатных условиях. Прогретые образцы охлаждали в закрытых кюветах до комнатной температуры, после чего проводили их исследование.

Исследования образцов проведены с помощью методов стационарного ЯМР и ЯМР высокого разрешения (MAS ЯМР) на ядрах 1H и ^{29}Si . Спектры ЯМР зарегистрированы на импульсном ЯМР-спектрометре *AVANCE-400* (Bruker) при комнатной температуре и разных режимах разрешения. Частота вращения образцов 5 кГц. Химические сдвиги δ и ширину линий на половине высоты $\Delta\nu_{1/2}$ измеряли в миллионных долях (м. д. (ppm)) относительно тетраметилсилана (ТМС).

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Спектры MAS ЯМР ^{29}Si исследованных образцов приведены на рис. 1. В спектре обыкновенного опала присутствуют две компоненты на $\delta_1 = -102$ ($\Delta\nu_{1/2} = 10$ м. д.) и $\delta_2 =$

$= -111,2$ м. д. ($\Delta\nu_{1/2} = 5,3$ м. д.) с соотношением значений интенсивности $I_2 : I_1 = 4 : 1$. Спектр благородного опала представлен одной компонентой на $\delta = -111,5$ м. д. ($\Delta\nu_{1/2} = 5,3$ м. д.), силикагеля — немного асимметричной компонентой на $\delta \sim -105$ м. д. ($\Delta\nu_{1/2} \sim 17,0$ м. д.).

Резонанс на $\delta = -102$ м. д. в спектрах MAS ЯМР ^{29}Si и $^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ CP/MAS (кросс-поляризации) опала характерен для кремнезема в конфигурации Q^3 , регистрируемой при наличии в структуре воды [12]. Предполагается, что SiO_4 -тетраэдры в конфигурации Q^3 представляют собой структурные дефекты в тетраэдрическом каркасе: SiO_4 -тетраэдр соединен с тремя тетраэдрами (вместо четырех), связанных с водородом, наиболее вероятно, в терминальных SiOH-группах на поверхности или дефектах структуры.

Сигнал MAS ЯМР ^{29}Si и $^{29}\text{Si} \{^1\text{H}\}$ CP/MAS на $\delta \sim -111$ м. д. был отнесен к Q^4 конфигурации кристобалитового типа, слабее связанной с водородом, в которой ядра ^{29}Si взаимодействуют с протонами адсорбированных молекул H_2O или более удаленных SiOH-групп [12].

Сопоставление параметров полученных спектров с известными данными [10–12] показывает, что исследованные образцы обыкновенного и благородного опала представляют собой СТ-опал. Это совпадает с результатами рентгенофазового анализа [5].

В обыкновенном опале кремнезем присутствует в конфигурациях двух типов — Q^3 и Q^4 (при значительном преобладании последней), в благородном опале — в конфигурации Q^4 . Одинаковые химические сдвиги сигналов ЯМР ^{29}Si , обусловленных конфигурацией Q^4 , указывают на одинаковую структуру кремнезема, формирующего глобулы исследованных образцов опала.

В спектрах некоторых образцов обыкновенного опала из Екатерининского месторождения полосы Q^3 отсутствуют, что может быть обусловлено особенностями их состава [3].

В силикагеле, исходя из полученных данных, кремнезем находится в конфигурации, близкой к Q^3 , или в смеси конфигураций Q^3 и Q^4 .

Спектры MAS ЯМР ^1H исследованных образцов, зарегистрированные при высоком разрешении, заметно различаются (рис. 2, 3). В спектре обыкновенного опала наблюдаются три компоненты на $\delta_1 \approx 2,1$; $\delta_2 = 5,9$ и $\delta_3 = 8,9$ м. д. с шириной линий $\Delta\nu_{1/2} = 1,0$; $1,3$ и $\approx 1,0$ м. д.

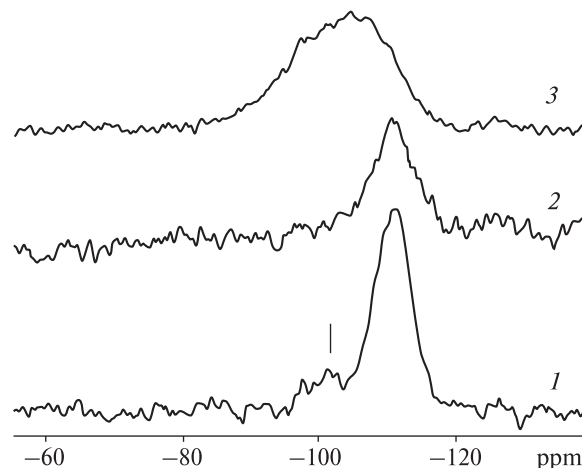


Рис. 1. Спектры MAS ЯМР ^{29}Si обыкновенного опала (1), благородного опала (2), силикагеля (3). Вертикальной линией отмечена компонента, соответствующая конфигурации Q^3

Fig. 1. The ^{29}Si MAS NMR spectra of studied samples of common opal (1), precious opal (2) and silica-gel (3). The Q^3 configuration component is marked by the vertical line

соответственно, при соотношении значений интенсивности между компонентами $I_1 : I_2 : I_3 = 5 : 9 : 1$ (рис. 2). В компоненте 1 разделяются две составляющие на $\approx 1,9$ и $\approx 2,3$ м. д. После отжига при $T = 150$ °C в спектре остается компонента примерно на δ_1 , в которой выделяются три составляющие примерно на $1,9$; $2,3$ и $2,7$ м. д., и слабоинтенсивная компонента на δ_2 . После отжига при $T = 300$ °C интенсивности составляющих компоненты примерно на δ_1 заметно снижаются, компонента на δ_2 практически исчезает.

Спектр MAS ЯМР ^1H силикагеля (рис. 3) содержит две компоненты на $\delta_1 \approx 2,1$ (из двух составляющих примерно на $1,9$ и $2,3$ м. д.) и $\delta_2 = 5,8$ м. д. с шириной линий $\Delta\nu_{1/2} = 1,0$ и $1,3$ м. д., аналогичных таковым в спектре обыкновенного опала. Соотношение значений интенсивности компонент заметно отличается: $I_1 : I_2 = 1 : 15$.

Учитывая литературные данные для силикагеля [14], можно сделать вывод, что компоненты на δ_1 и δ_2 в спектре обыкновенного опала обусловлены протонами SiOH-групп и протонами адсорбированных на них молекул H_2O соответственно. При прогреве до $T = 150$ °C молекулы H_2O удаляются из структуры (компонента на δ_2 почти исчезает), поверхностные SiOH-группы частично разрушаются (интенсивность компоненты на δ_1 снижается).

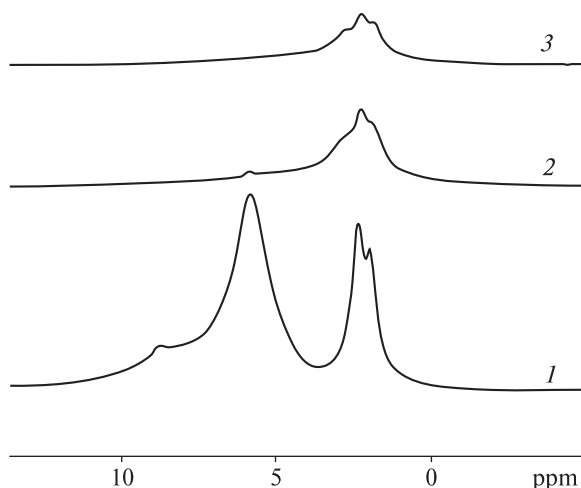


Рис. 2. Спектры MAS ЯМР ^1H обыкновенного опала (обр. 1): исходный образец (1), прогретый при $T = 150$ (2) и 300 °C (3)

Fig. 2. The ^1H MAS NMR spectra of common opal (sample 1): initial sample (1) and after heating at $T = 150$ (2) and 300 °C (3)

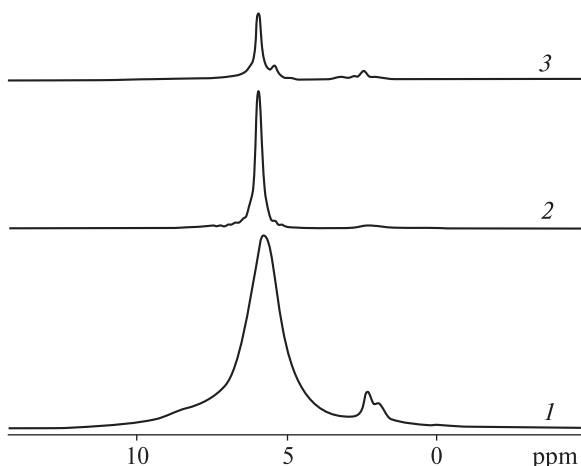


Рис. 3. Спектры MAS ЯМР ^1H исследованных образцов: 1 — силикагель, 2 — благородный опал, 3 — кварц

По данным пиролизной газохроматографии, в обыкновенном опале Екатериновского месторождения предполагалось наличие карбоксильных (COOH-), метильных (CH_3-), карбонатных и бикарбонатных групп [4]. Сигналы ЯМР ^1H от протонов CH_3 -групп в зависимости от структурного окружения обычно расположены в диапазоне 1,5—6 м. д. (относительно ТМС) [8]. Учитывая эти данные, можно предположить, что в обыкновенном опале присутствует некоторое количество CH_3 -групп, обуславливающих соответствующий вклад в сигнал MAS ЯМР ^1H в таком диапазоне. На

это может указывать и снижение интенсивности компоненты примерно на δ_1 , и наличие слабоинтенсивной компоненты на δ_2 после отжига при 150 °C (рис. 2), поскольку большинство CH_3 -групп в зависимости от окружения разрушаются при $T \leq 150$ °C [8]. Кроме того, протоны органических групп могут обуславливать и компоненту примерно на 2,7 м. д., исходя из заметного снижения ее интенсивности после прогрева при 300 °C (рис. 2) и отсутствия в спектре силикагеля (рис. 3).

Сигнал ЯМР ^1H от протонов COOH -групп обычно расположен на $\delta \sim 10$ —12 м. д. (относительно ТМС), но может смещаться в низкочастотную область [8]. Можно предположить, что компонента на δ_3 в спектре обыкновенного опала обусловлена протонами таких групп, а небольшое низкочастотное смещение — тем, что эти группы находятся на пористой поверхности в объеме образца, в локальном окружении молекул H_2O , SiOH- и C- содержащих групп.

Учитывая соотношение значений интенсивности компонент в спектре ЯМР ^1H , можно сделать вывод, что ~ 66 % протонов в обыкновенном опале находятся в адсорбированных молекулах H_2O , остальные — в силанольных (~ 27 %), метильных и карбоксильных (~ 7 %) группах на поверхности кремнезема.

Спектр благородного опала (рис. 3, кривая 2) состоит из узкой компоненты на $\delta = 5,9$ с $\Delta\nu_{1/2} = 0,26$ м. д. и слабоинтенсивной компоненты на $\delta \approx 2,3$ м. д.

Аналогичный вид имеет спектр кварца (рис. 3, кривая 3), обусловленный протонами молекул H_2O в газовой-жидких включениях. Компонента на $\delta \approx 5,1$ м. д. обусловлена молекулами H_2O в КВг, поскольку для регистрации спектра образец растирали с этим соединением. Слабоинтенсивная компонента на $\delta \approx 2,3$ м. д. может быть обусловлена протонами SiOH- групп на поверхности раскрытых включений или образующимися на поверхности кварца при истирании.

Спектры стационарного ЯМР ^1H обыкновенного опала (соответствуют спектрам MAS ЯМР ^1H , рис. 2) и благородного опала (рис. 4) были использованы для определения количества протонов, оставшихся в структуре после прогрева в диапазоне $T = 150$ — 650 °C (рис. 5).

Следует отметить, что спектр ЯМР ^1H обыкновенного опала состоит из двух компонент на $\delta_1 = 2,0$ и $\delta_2 = 5,0$ м. д. с одинаковыми

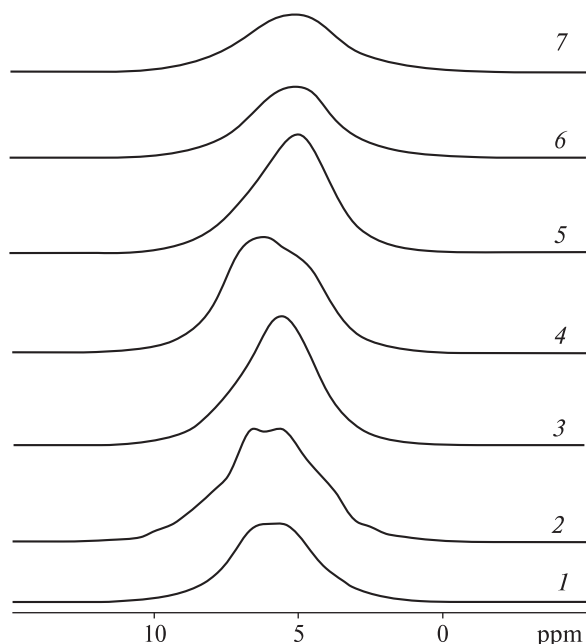


Рис. 4. Спектры стационарного ЯМР ^1H благородного опала (обр. 2): исходный образец (1), прогретый при $T = 150$ (2), 250 (3), 350 (4), 450 (5), 550 (6) и 650 °C (7)

Fig. 4. The ^1H NMR spectra of precious opal (sample 2): initial sample (1) and after heating at $T = 150$ (2), 250 (3), 350 (4), 450 (5), 550 (6) and 650 °C (7)

$\Delta\nu_{1/2} = 3,5$ м. д. и соотношением значений интенсивности $I_1 : I_2 = 3 : 5$. Примерно на δ_1 и δ_2 расположены и компоненты в спектре МАС ЯМР ^1H этого образца (рис. 2, кривая 1). Это указывает на то, что химический сдвиг определяется изотропной частью константы экранирования, т. е. протоны приблизительно равномерно распределены в объеме образца.

Форма линии в спектре ЯМР ^1H благородного опала после прогрева заметно меняется (рис. 4), что отражает изменения состояния протонов в структуре. После прогрева при 150 °C проявляется несколько компонент, при 250 °C — линия одиночная, более узкая, уширение в низкочастотную область исчезает. Отжиг при 350 °C приводит к расщеплению линии на две компоненты, низкочастотная из которых исчезает после прогрева при 450 °C. Дальнейший прогрев приводит к тому, что линия становится симметричной, ее положение и форма не меняются, интенсивность снижается.

Учитывая данные о составе разновидностей опала из Екатерининского месторождения [3, 4], можно сделать вывод, что протоны молекул H_2O обуславливают сигнал в спектре ЯМР

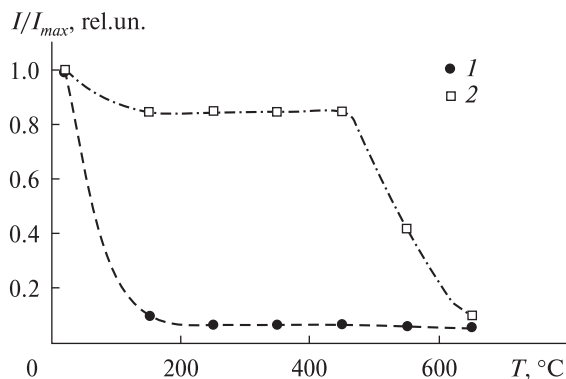


Рис. 5. Относительное количество протонов, оставшихся в структуре обыкновенного (1) и благородного (2) опала после прогрева при указанных значениях температуры, по данным интенсивности линий ЯМР ^1H , по суммарной интенсивности сигнала в спектрах исходных образцов

Fig. 5. The amount of protons remained in structures of common (1) and precious (2) opal after heating, by intensities of bands in ^1H NMR spectra in relative to the total intensity of bands in spectra of initial samples

^1H благородного опала и вносят значительный вклад в сигнал в спектре обыкновенного опала. Таким образом, температурные зависимости количества протонов, оставшихся в структуре после отжига (рис. 5), указывают на существенно различные процессы дегидратации исследованных образцов.

Основное количество протонов удаляется из обыкновенного опала при $T = 150$ °C (рис. 2 и 5, кривая 1). Внешний вид образца после потери воды не меняется. Дегидратация благородного опала существенно отличается (рис. 4 и 5, кривая 2). Снижение интенсивности линии ЯМР ^1H после прогрева при $T = 150$ °C указывает на наличие слабосвязанных молекул H_2O в структуре (~15 % протонов). При дальнейшем прогреве интенсивность линии до $T = 450$ °C практически не меняется, при 550 и 650 °C — существенно снижается. Под действием такой температуры благородный опал заметно разрушается с образованием многочисленных трещин. После прогрева при 650 °C в обыкновенном и благородном опале остается небольшое количество протонов: ~6 и 10 % от общего количества соответственно.

Регидратация обыкновенного опала. В спектре МАС ЯМР ^1H обыкновенного опала, зарегистрированном при более низком разрешении, сигналы на δ_1 не разделяются, хотя низкочастотная составляющая проявляется (рис. 6). После прогрева при $T = 150$ °C две высоко-

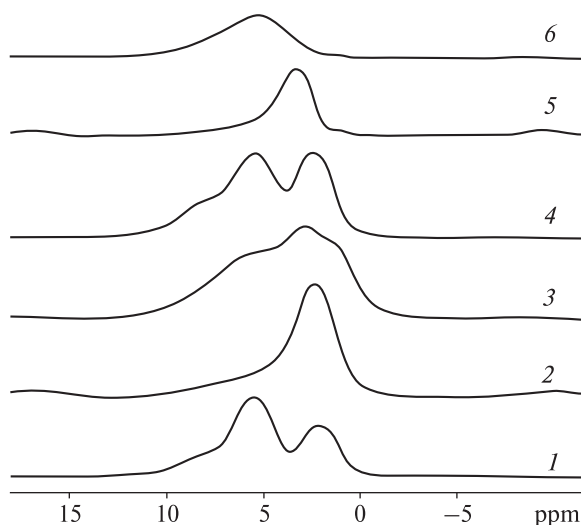


Рис. 6. Спектры MAS ЯМР ^1H обыкновенного опала: исходный образец (1), прогретый при $T = 150^\circ\text{C}$ (2) и регидратированный в течение 7 (3) и 14 (4) сут, затем прогретый при $T = 400^\circ\text{C}$ (5) и регидратированный в течение 7 сут (6)

Fig. 6. The ^1H MAS NMR spectra of common opal: initial sample (1), after heating at $T = 150^\circ\text{C}$ (2) and rehydrating during 7 (3) and 14 (4) days, then after heating at $T = 400^\circ\text{C}$ (5) and rehydrating during 7 days (6). Rehydrating proceeds at usual conditions

частотные компоненты исчезают, низкочастотная смещается на $\delta = 2,4$ м. д. Исчезает и высокочастотная компонента в спектре MAS ЯМР ^{29}Si на $\delta = -101,6$ м. д. (рис. 7).

Регидратация образца на воздухе в течение 7 сут приводит к заметным изменениям спектров. В спектре ЯМР ^1H проявляются три компонента на $\delta \sim 2,0; 2,9$ и $5,4$ м. д. (рис. 6), в спектре ЯМР ^{29}Si — вторая компонента на $\delta \sim -104$ м. д. (рис. 7). После дальнейшей регидратации этого образца (в течение 14 сут) спектры ЯМР ^1H частично восстанавливаются — присутствуют три компонента на тех δ , что и в спектре исходного образца, при снижении интенсивности высокочастотных компонент. Низкочастотная составляющая компоненты на δ_1 малозаметна. Спектры ЯМР ^{29}Si восстанавливаются практически полностью.

Изменения в спектрах после прогрева при 400°C регидратированного образца аналогичны таковым после прогрева исходного образца при 150°C (рис. 6 и 7, кривые 5 и 2 соответственно). Интенсивность компоненты, оставшейся в спектре ЯМР ^1H , снижается, она смещается в высокочастотную область (на $\delta \approx 3,0$ м. д., рис. 6). Закономерности последующей регидратации этого образца другие — в

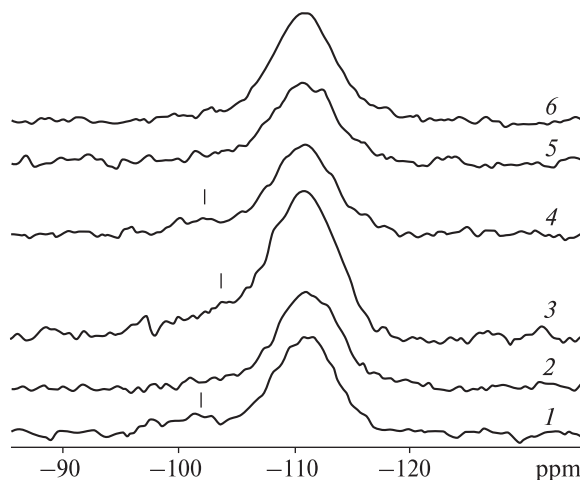


Рис. 7. Спектры MAS ЯМР ^{29}Si обыкновенного опала. Условные обозначения кривых соответствуют таковым на рис. 6. Вертикальными линиями отмечены компоненты, соответствующие конфигурации Q^3

Fig. 7. The ^{29}Si MAS NMR spectra of common opal. The notations of the curves are the same as in Fig. 6. The Q^3 configuration components are marked by the vertical lines

спектре ЯМР ^1H появляется одна широкая линия на $\delta \sim 5,4$ м. д., в отличие от частичного восстановления спектра образца в результате регидратации после прогрева при 150°C (рис. 6).

Обсуждение результатов. Исходя из полученных данных, локализация протонов в исследованных образцах опала существенно различна.

По данным ЯМР ^1H , из обыкновенного опала при $T = 150^\circ\text{C}$ удаляется $\approx 90\%$ протонов (рис. 5, кривая 1). Соотношение количества протонов в молекулах H_2O и SiOH-группах ($\sim 2 : 1$, рис. 2, кривая 1) показывает, что при этом разрушается и часть SiOH-групп, прежде всего, образующих водородные связи [1]. Снижение температуры дегидроксиляции может быть обусловлено примесями, в частности ионами щелочных металлов [1].

Исходя из данных для силикагеля [1, 14], SiOH-группы в обыкновенном опале находятся в разном структурном окружении. Вероятнее всего, линии $\approx 1,9$ и, частично, $\approx 2,3$ м. д. в спектре MAS ЯМР ^1H обусловлены протонами SiOH-групп на поверхности микропор и аморфного кремнезема в порах соответственно. На это указывает существенное снижение интенсивности этих линий в процессе прогрева при 150°C (рис. 2) и отсутствие низкочастотной составляющей после регидратации, хотя слой SiOH-групп восстанавливается почти полностью (рис. 6, кривая 3, компонента примерно на δ_1).

Учитывая влияние структуры и состава кремнезема на температуру разрушения SiOH-групп разного типа [1], при $T = 150\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$ в обыкновенном опале разрушаются поверхностные SiOH-группы, образующие между собой водородные связи. При $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ разрушаются изолированные поверхностные SiOH-группы ($\sim 1\%$ протонов), по-видимому, из разных структурных областей. После прогрева при $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ остаются SiOH-группы, локализованные на дефектах в силикатной матрице.

Сигнал MAS ЯМР ^1H на δ_2 обусловлен протонами адсорбированных молекул H_2O , в определенной степени фиксированными в структуре, исходя из ширины линии в спектрах обыкновенного опала и силикагеля. Параметры этой компоненты соответствуют таковым в спектрах ЯМР ^1H обыкновенного опала, исследованного ранее [3].

Соотношение значений интенсивности компонент на δ_1 и δ_2 показывает, что строение адсорбированного слоя в обыкновенном опале и силикагеле (~ 1 и $7,5$ молекул H_2O на одну SiOH-группу соответственно) различно. По-видимому, в обыкновенном опале молекулы H_2O формируют адсорбированный слой со слабыми водородными связями, в отличие от силикагеля, где образуется несколько слоев адсорбированных молекул H_2O с развитой сеткой водородных связей [14].

Спектры MAS ЯМР ^1H и ^{29}Si обыкновенного опала, зарегистрированные после дегидратации и регидратации, подтверждают полученные данные и позволяют в определенной мере отслеживать изменения, происходящие при таких процессах в структуре обыкновенного опала.

Конфигурация Q^3 проявляется в спектре MAS ЯМР ^{29}Si обыкновенного опала при наличии адсорбированных молекул H_2O и исчезает после их удаления при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 7 и 6, кривые 2). Исчезновение этой конфигурации после дегидратации образца и появление после регидратации можно объяснить, предположив, что локальный участок структуры кремнезема в конфигурации Q^3 имеет вид $\text{SiO}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ [12]. Соответственно, компонента Q^3 в спектре ЯМР ^{29}Si ($\delta_1 = -101,6$ м. д.) обусловлена взаимодействием ядер атомов ^{29}Si с протонами молекул H_2O , адсорбированными на поверхностных SiOH-группах.

Изменение формы спектра MAS ЯМР ^1H на начальном этапе регидратации (в течение

7 сут — рис. 6, кривая 3), вероятнее всего, обусловлено образованием изолированных SiOH-групп на поверхности широких пор при небольшом количестве адсорбированных молекул H_2O [7]. Протоны таких групп должны быть менее экранированы, чем SiOH-группы, образующие между собой водородные связи [9], чем можно объяснить интенсивный сигнал на $\delta \sim 2,9$ м. д.

В ходе дальнейшей регидратации слой SiOH-групп на поверхности аморфного кремнезема и широких пор восстанавливается почти полностью, в микропорах — незначительно (рис. 6, кривая 4, низкочастотная составляющая компоненты на δ_1 почти не проявляется). Хотя отжиг при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ не влияет на кремнеземную матрицу образца, по-видимому, диффузия молекул H_2O в микропоры уже затруднена.

Сопоставление данных MAS ЯМР ^1H и ^{29}Si показывает, что в процессе регидратации обыкновенного опала, прогретого при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, слой поверхностных SiOH-групп формируется, однако слой адсорбированных молекул H_2O в атмосфере воздуха восстанавливается частично (интенсивность компоненты на δ_2 заметно снижается — рис. 6, кривые 1 и 4).

Соответствие в значительной мере спектров MAS ЯМР ^1H исходного и регидратированного после отжига при $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ образцов (рис. 6, кривые 1 и 4) согласуется с полученными ранее данными о наличии органических групп в обыкновенном опале [4]. Компонента на δ_3 (предположительно, обусловленная протонами COOH-групп) появляется в образце, регидратированном в течение 14 сут. Можно предположить, что COOH-группы образуются при взаимодействии молекул H_2O воздуха с углеродсодержащими группами, оставшимися на поверхности кремнезема. В образце, регидратированном после прогрева при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, эта компонента отсутствует (рис. 6), что можно объяснить удалением углеродсодержащих групп с кремнеземной поверхности и изменением пористой структуры кремнезема после такого прогрева, в том числе вследствие переформирования силоксановых связей ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) в ходе каталитического воздействия паров воды [1].

Компонента на $\delta \approx 3,0$ м. д. в спектре образца после отжига при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 6, кривая 5), вероятнее всего, обусловлена протонами остаточных SiOH-групп. Широкая компонента, появившаяся в спектре позже, после регидратации этого образца (рис. 6, кривая 6),

по-видимому, обусловлена молекулами H_2O , адсорбированными из воздуха на SiOH-группах, оставшимися после отжига и образованными во время регидратации. Компоненты, обусловленные протонами SiOH-групп в разных структурных областях, по-видимому, малоинтенсивны (вследствие малого количества таких групп) и не выделяются, по крайней мере, при использованном разрешении.

Полученные результаты соответствуют данным о модификации поверхности кремнезема карбоксильными группами после отжига при 250 °C [1] и данным о максимальном удалении карбоновых кислот из опала при 350 °C [4].

Формы вхождения протонов в структуру благородного опала существенно различны. Сигнал в спектре MAS ЯМР 1H благородного опала (рис. 3, кривая 2) обусловлен молекулами H_2O в флюидных включениях. Малая ширина ($\Delta\nu_{1/2} = 0,26$ м. д.) линии свидетельствует об интенсивном, как в объемной воде [9], обмене протонами между молекулами H_2O в исходном образце.

Слабоинтенсивный сигнал на $\delta \approx 2,3$ м. д. может быть обусловлен протонами незначительного количества органических и/или SiOH-групп, находящихся на поверхности относительно открытых пор и разрушающихся при $T \leq 250$ °C (низкочастотное уширение линии исчезает).

При 150 °C удаляются молекулы H_2O (≈ 15 % протонов), по-видимому, слабосвязанные в полужакрытых порах. Компонента от молекул H_2O , адсорбированных на SiOH-группах ($\Delta\nu_{1/2} = 1,0$ м. д.), отсутствует, что можно объяснить отсутствием кремнезема в конфигурации Q^3 [12]. Можно предположить, что молекулы H_2O в таких порах взаимодействуют с ионами поверхности и образуют структурированную сетку водородных связей (толщиной в несколько молекул H_2O). Время релаксации протонов в ней несколько ниже, чем в объемной воде, подобно молекулам H_2O возле кристаллической поверхности кварца в воде [1]. Некоторое уширение линии, обусловленное такими молекулами, в спектре исходного образца проявляться не будет из-за их небольшого количества.

Расщепление сигнала ЯМР 1H благородного опала на компоненты после прогрева при 150 и 350 °C свидетельствует о наличии пор разных размеров (рис. 4). Поры слабо соединены между собой, поскольку после прогрева

при 150 °C обмен протонами между оставшимися молекулами H_2O замедляется, при 250 °C — ускоряется (в спектре появляется одна более узкая линия). Расщепление сигнала на две компоненты после прогрева при 350 °C может указывать на частичное перераспределение молекул H_2O между порами разных размеров.

При 550 и 650 °C удаляются молекулы H_2O из закрытых пор (флюидных включений), вероятнее всего, разного размера. Эти процессы сопровождаются растрескиванием образца в результате переформирования силоксановых связей при высоком давлении и каталитическом действии пара воды [1]. Линия в спектре после прогрева при 550 °C немного уширяется, что указывает на более сильную связь оставшихся молекул H_2O со стенками пор и иное локальное окружение, хотя в основном свойства молекул H_2O в объемной воде сохраняются.

Сетка пор между вторичными глобулами кремнезема в благородном опале, по-видимому, подобна сетке окта- и тетраэдрических пустот, образующихся в плотнейшей кубической упаковке сфер. Октаэдрические пустоты имеют размер $\sim 0,415$ размера сферических глобул, тетраэдрические меньше октаэдрических в $\sim 1,8$ раза [6]. Учитывая данные ЯМР 1H благородного опала (рис. 5, кривая 2), можно сделать вывод, что в наноразмерных октаэдрических порах находится ~ 43 % молекул H_2O (удаляются при 550 °C), в тетраэдрических — 33 % (удаляются при 650 °C).

Исходя из параметров сигнала ЯМР 1H (рис. 3, 4), в благородном опале отсутствуют молекулы H_2O , адсорбированные на SiOH-группах, сетка водородных связей между молекулами H_2O в октаэдрических порах подобна таковой в объемной воде. Причина этого может быть и в гидрофобизации поверхности органическими группами (что обуславливает отсутствие связей молекул H_2O с ионами поверхности), и в выпуклой поверхности пор, образованных глобулами кремнезема [6], и в заметно большем объеме таких пор (вследствие этого влияние поверхности кремнезема на структуру воды в поре несущественно). Объем октаэдрических пор приблизительно в пять раз больше, чем тетраэдрических [6]. По-видимому, в некоторых вода отсутствует или занимает не весь объем поры.

После прогрева при 650 °C в благородном опале остается небольшое количество моле-

кул H_2O (рис. 5, кривая 2). Вероятнее всего, эти молекулы захвачены в узких ($\approx 1\text{--}2$ нм) закрытых микропорах между первичными глобулами [1].

Учитывая некоторое уширение линии ЯМР ^1H после прогрева при 550°C , можно предположить, что молекулы H_2O в тетраэдрических порах и в микропорах между первичными глобулами взаимодействуют с ионами поверхности и образуют сетку слабых водородных связей, подобную таковой возле поверхности кварца в воде [1]. Учитывая относительно малый размер таких пор и форму их поверхности [6], вероятнее всего, они заполнены водой полностью.

Таким образом, формы вхождения протонов и их структурное окружение в обычном и благородном опале существенно различны. Можно предположить, что упорядоченное распределение вторичных кремнеземных глобул и воды в порах между ними может обуславливать более эффективное светопреломление благородного опала.

Эти результаты хорошо согласуются с полученными ранее результатами пиролизной газохроматографии [4] и исследований с применением метода ЯМР ^1H [3] образцов обычного и благородного опала из Екатерининского месторождения.

Выводы. 1. С помощью методов MAS ЯМР ^1H и ^{29}Si исследованы особенности структуры кремнеземной матрицы и формы вхождения протонов в структуру обычного и благородного опала Екатерининского рудопоявления.

2. Показано, что наноглобулы исследованных образцов обычного и благородного опала сформированы кремнеземом одинаковой структуры в конфигурации Q^4 кристобалитового типа. Кроме того, в обычном опале присутствует кремнезем в дефектной конфигурации Q^3 (вчетверо меньшем количестве), на поверхности широких пор и в виде аморфного кремнезема в порах.

3. Установлено, что в обычном опале присутствуют адсорбированные молекулы H_2O , SiOH-группы разных типов и, предположительно, некоторое количество углеродсодержащих групп, в том числе карбоксильных. Молекулы H_2O , адсорбированные на поверхностных SiOH-группах, удаляются из структуры при 150°C . При $150\text{--}250^\circ\text{C}$ разрушаются SiOH-группы на поверхности широких пор и аморфного кремнезема, а также часть органи-

ческих групп. При 550°C разрушаются изолированные SiOH-группы. После отжига при 650°C остаются SiOH-группы, захваченные силикатной матрицей в процессе ее формирования.

4. Во время регидратации обыкновенного опала, прогретого при 150°C , слой протонсодержащих групп, хемосорбированных на поверхности пористой структуры образца, восстанавливается значительно, а слой адсорбированных молекул H_2O — в меньшей степени. В результате регидратации опала, отожженного при 400°C , распределение протонов в структуре не восстанавливается, что объясняется частичным переформированием пористой структуры кремнеземной матрицы.

5. Установлено, что в благородном опале молекулы H_2O захвачены преимущественно в пустотах, состояние воды в которых подобно таковому в газовой-жидких включениях в кварце. Такими пустотами, по-видимому, служат наноразмерные окта- и тетраэдрические поры, образующиеся в плотнейшей кубической упаковке вторичных кремнеземных глобул. Молекулы H_2O из таких пор удаляются в температурном интервале $550\text{--}650^\circ\text{C}$. Предполагается, что упорядоченное распределение вторичных кремнеземных глобул и воды в порах между ними может обуславливать более эффективное светопреломление исследованного типа благородного опала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айлер Р. Химия кремнезема : Пер. с англ. — М. : Мир, 1982. — Т. 2. — 712 с.
2. Денискина Н.Д., Калинин Д.В., Казанцева Л.К. Благородные опалы. — Новосибирск : Наука, 1987. — 184 с.
3. Кульчицкая А.А., Возняк Д.К., Калининченко А.М., Павлович В.И. О природе воды в опале // Минерал. журн. — 1995. — 17, № 1. — С. 56—71.
4. Кульчицкая Г.О., Возняк Д.К., Егорова Л.М. та ін. Про природу сполук вуглецю в опалі // Там же. — 1997. — 19, № 1. — С. 18—37.
5. Павлович В.И., Власюк С.А., Индутный В.В. и др. Опал Екатерининского рудопоявления (Приазовье) / Там же. — 1993. — 15, № 4. — С. 5—17.
6. Современная кристаллография : В 4 т. / Б.К. Ванштейн, А.А. Чернов, Л.А. Шувалов. — М. : Наука, 1979. — Т. 2. — 358 с.
7. Солодова Ю.П., Андреев Э.Д., Гранадчикова Б.Г. Определитель ювелирных и поделочных камней. — М. : Недра, 1985. — 226 с.
8. Терней А.Л. Современная органическая химия : Пер. с англ. — М. : Мир, 1981. — Т. 2. — 651 с.
9. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения : Пер. с англ. — М. : Мир, 1969. — Т. 2. — 468 с.

10. Adams S.I., Hawkes G.E., Curzon E.H. A solid state ^{29}Si nuclear magnetic resonance study of opal and other hydrous silicas // Amer. Miner. — 1991. — **76**, No 11, 12. — P. 1863—1871.
11. De Jong B.H.W.S., Van Hoek J., Veeman W.S., Manson D.V. X-ray diffraction and ^{29}Si magic-angle-spinning NMR of opals: Incoherent long- and short-range order in opal-CT // Ibid. — 1987. — **72**, No 11, 12. — P. 1195—1205.
12. Graetch H., Gies H., Topalovic J. NMR, XRD and IR study on microcrystalline opals // Phys. and Chem. Minerals. — 1997. — **24**, No 2. — P. 131—138.
13. Stevens K.M.A., Phillips M.R., Moon A.R., Smallwood A. Cathodoluminescence microanalysis of natural hydrated amorphous SiO_2 : opal // Ibid. — P. 131—138.
14. Vega A.J., Scherer G.W. Study of structural evolution of silica gel using ^1H and ^{29}Si NMR // J. Non-Crystalline Solids. — 1989. — **111**, No 2—3. — P. 153—166.

Поступила 19.03.2012

О.Б. Брик, О.А. Калініченко, Г.О. Кульчицька,
А.М. Калініченко, Є.О. Пащенко, Ю.В. Карданець

ФОРМИ КРЕМНЕЗЕМУ І ПРОТОНВМІСНІ УГРУПУВАННЯ В ОПАЛІ ЗА ДАНИМИ ЯМР

З застосуванням методів MAS ЯМР ^1H і ^{29}Si досліджені розподіл молекул H_2O і OH-груп і конфігурації кремнезему в зразках звичайного (~3,9 мас. % води) і благородного (~7,9 мас. % води) опала з Єкатеринівського рудопояву (Приазов'я, Україна). Показано, що обидва види опала сформовані наноглобулами кремнезему в однаковій конфігурації Q^4 кристобалітового типу, однак форми знаходження протонів в них суттєво відрізняються. Крім того, в широких порах звичайного опала міститься кремнезем в дефектній конфігурації Q^3 . У звичайному опалі на поверхні відкритих пор і аморфного кремнезему в порах знаходиться шар молекул H_2O , адсорбованих на поверхневих SiOH-групах. Молекули H_2O ($\geq 60\%$ загальної кількості протонів) видаляються з опала за 150°C . Більша частина SiOH-груп (~20 % протонів) і, імовірно, карбоксильні групи (~7 % протонів) на поверхні руйнуються за $150\text{--}250^\circ\text{C}$, ізольовані поверхневі SiOH-групи (~1 % протонів) — за 550°C . Після відпалу за температури 650°C лишаються SiOH-групи (~6 % протонів), локалізовані на дефектах силікатної матриці. Під час регідратації на повітрі звичайного опала, прогрітого за 150°C , H-вмісний шар на поверхні пористої структури в об'ємі зразка значною мірою відновлюється. У благородному опалі молекули H_2O містяться переважно в окта- і тетраедричних нанорозмірних пустотах, які утворюються у кубічній упаковці вторинних глобул. Стан молекул води в таких пустотах подібний такому в газо-рідинних включеннях у кварці. У від-

носно відкритих порах містяться молекули H_2O (~15 % протонів), які видаляються за 150°C , на поверхні таких пор може знаходитися незначна кількість SiOH-груп. Молекули H_2O із закритих окта- (~43 % протонів) і тетраедричних (~33 % протонів) пустот видаляються за 550 і 650°C відповідно. Після відпалу за 650°C лишаються молекули H_2O (~10 % протонів) у закритих мікропорах між первинними глобулами. Сітка водневих зв'язків між молекулами H_2O в октаедричних пустотах подібна до такої в об'ємній воді, в тетраедричних пустотах і мікропорах — у воді біля поверхні кварцу.

A.B. Brik, E.A. Kalinichenko, G.O. Kulchytska,
A.M. Kalinichenko, E.O. Paschenko, Yu.V. Kardanets

SILICA FORMS AND PROTON-CONTAINING GROUPINGS IN OPAL DEDUCED BY NMR DATA

The distribution of H_2O molecules and OH-groups and the silica configuration in samples of common (~3.9 mass. % of water) and precious (~7.9 mass. % of water) opals from Ekaterinivskoe ore manifestation (Azov region, Ukraine) were investigated by methods of ^1H MAS NMR and ^{29}Si MAS NMR. It is shown, that both types of opals are formed by nanoglobules of silica in the same Q^4 configuration of cristobalite type, but proton distribution in their structures differs essentially. In addition the amorphous silica in the Q^3 configuration is in wide pores of common opal. In the common opal there are H_2O molecules adsorbed on surface SiOH-groups on the surface of wide pores and amorphous silica in pores. The H_2O molecules ($\geq 60\%$ of protons) are removed from the opal at 150°C . The majority of SiOH-groups (~20 % of protons) and, supposedly, COOH-groups (~7 % of protons) are destructed at $150\text{--}250^\circ\text{C}$, surface isolated SiOH-groups (~1 % of protons) — at 550°C . SiOH-groups (~6 % of protons) localized on defects of silica globules are remained after heating at 650°C . The H-containing layer on pore structure surface in the common opal been heated at 150°C is recovered mainly during rehydrating in atmosphere. In the precious opal the H_2O molecules are localized mainly in octahedral and tetrahedral nanosize cavities formed during the cube packing of second globules. The water molecule state in these cavities is similar to that in gas-liquid inclusions in quartz. There are H_2O molecules (~15 % of protons) removed at 150°C in relatively open pores. Insignificant amounts of SiOH-groups are possible on surfaces of these pores. H_2O molecules from closed octahedral (~43 % of protons) and tetrahedral (~33 % of protons) cavities are removed at 550 and 650°C , respectively. H_2O molecules (~10 % of protons) trapped in closed micropores between primary globules remains under heating at 650°C . The net of hydrogen bonds between H_2O molecules in octahedral cavities is similar to that in the volume water, in tetrahedral cavities and micropores — to that near quartz surface in the volume water.

УДК 550.93:551.71/.72 (477.4)

О.М. Костенко, Л.М. Степанюк, Т.І. Довбуш

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: stepanyuk@igmof.gov.ua

ГЕОЛОГІЯ ТА ГЕОХРОНОЛОГІЯ ГРАНІТОЇДІВ ЖИТОМИРСЬКОГО КОМПЛЕКСУ (ВОЛИНСЬКИЙ МЕГАБЛОК УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА)

Розглянуто геологічні умови формування різних структурно-речовинних типів гранітоїдів житомирського комплексу, що залягають серед гетерогенних за складом і генезисом вмисних порід кристалічного фундаменту. Класичним уран-свинцевим методом за монацитом проведено визначення ізотопного віку цих порід у центральній частині Волинського мегаблоку Українського щита — тобто на території, де раніше радіогеохронологічні дослідження фактично не виконували. З'ясовано вік формування гранітів житомирського комплексу із масивів: Житомирського — $2071,7 \pm 0,3$ млн рр., Березівського — 2074 ± 16 та Гуляньського (Боброва Гора) — $2071,2 \pm 0,5$, що свідчить про синхронність їх утворення.

Вступ. Палеопротерозойський житомирський комплекс, відповідно до чинної "Кореляційної хроностратиграфічної схеми ..." [11], охоплює породи типово гранітного складу, які є дуже поширеними утвореннями в межах північно-західної частини Українського щита (УЩ). Граніти і мігматити цього комплексу разом з метаморфічними породами субстрату складають "раму" Коростенського плутону й утворюють значні за розмірами тіла в Тетерівському палеопротині серед гнейсових товщ тетерівської серії. Вони відслонюються в долинах великих рік (Тетерів, Случ, Ірпінь) і їхніх приток та дрібніших струмків, а також на вододілах на території Волинського мегаблоку. Розкриті вони також під пухким чохлам мезозойсько-кайнозойських утворень численними свердловинами та кар'єрами.

Вмісними породами для житомирських гранітів і мігматитів є гнейси тетерівської серії, серед яких вони утворюють овальні, ізометричні або лінзо- і пластовидні витягнуті тіла, часто складної будови, що розміщуються переважно в ядрах антиклінальних структур. Також у вигляді окремих тіл (найчастіше жил)

вони перетинають древніші породи. У гравітаційному полі вони відображені локальними негативними аномаліями інтенсивністю 1,0—3,0 мГал, у магнітному полі практично не проявлені.

Стан вивченості. Історія вивчення гранітоїдів житомирського комплексу починається ще з середини ХІХ ст., коли в 1851 р. К.М. Феофілактів [20] вперше виділив житомирський, бердичівський і червоний типи гранітів і тоді ж першим звернув увагу на їх різний вік — сірі граніти, на його думку, древніші за рожеві.

Більш детальне і різнобічне вивчення цих гранітоїдів здійснено з 1917 по 1941 р. такими видатними дослідниками, як В.І. Лучицький і М.І. Безбородько. М.І. Безбородько в 1935 р. підтвердив факт існування житомирських гранітів і зробив їх детальний петрографічний опис [3]. В.І. Лучицький вперше виокремив коростишівський тип гранітів [13].

Найбільш інтенсивно геологічні, петрографічні, петрогенетичні та геохронологічні характеристики гранітоїдів Волинського мегаблоку УЩ, у тому числі і житомирського комплексу, вивчали у післявоєнний період. Значний внесок у ці дослідження належить А.М. Козловській, Л.Г. Ткачуку, І.С. Усенку, Ю.Ір. Половинкіній, Ю.Ю. Юрку, М.П. Щер-

баку, І.Б. Щербакову, В.В. Верхогляду, В.М. Скобелеву, К.Ю. Єсипчуку та багатьом іншим дослідникам.

Варто зазначити, що протягом вивчення вікову приналежність гранітоїдів вважали різною. Так, у стратиграфічній схемі А.М. Козловської [5] житомирські граніти було виділено у кіровоградсько-житомирський комплекс верхнього архею.

Ю.Ір. Половинкіна [15] і Ю.Ю. Юрк [27] одними з перших виділяють два комплекси серед гранітоїдів складчастої основи Волині. Перший (древніший) включає гранітоїди натрієвого ряду — плагіограніти, гранодіорити і мігматити гранодіоритового складу (до цього комплексу віднесені також і шепетівський гранодіорит). Другий (молодший) комплекс — граніти калієвого ряду (бердичівські, житомирські та кіровоградські). Слід зазначити, що такий поділ гранітоїдів найбільше відповідає сучасним уявленням.

І.С. Усенко [18, 19] у своїх стратиграфічних схемах виділяв кіровоградсько-житомирський комплекс архейського віку, куди входили кіровоградські порфіроподібні та житомирські рівномірзернисті граніти. При цьому він вважав бердичівські граніти автохтонними утвореннями, а житомирські та кіровоградські — алохтонними.

М.П. Щербак [21] виокремив серед гранітоїдів західної частини УЩ три комплекси: бердичівський (2,4–2,1 млрд рр.), побузький (2,1–1,9 млрд рр.) та кіровоградсько-житомирський (1,9–1,8 млрд рр.). Досить детально ним розглянуто петрологію гранітів зазначених комплексів і встановлено генетичний зв'язок гранітів конкретних комплексів з певними серіями метаморфічних порід. Крім того, встановлені важливі типові ознаки породоутворювальних і акцесорних мінералів гранітоїдів різних комплексів. Так, житомирські та бердичівські граніти розрізняються за калішпатами: в перших вони представлені максимальним мікрокліном, у других — проміжним ортоклазом. Бердичівські граніти також характеризуються високим вмістом монациту, тоді як у житомирських його мало. На думку М.П. Щербака [21], житомирські граніти утворились завдяки процесам палінгенезу із розплавів.

Найбільш повну сучасну петрографічну і петрохімічну характеристику гранітоїдів житомирського комплексу надано в монографіях

І.Б. Щербакова та ін. [25, 26], В.М. Скобелева [16], К.Ю. Єсипчука та ін. [1, 9, 26]. Також досить детально геологія, речовинний склад, тектонічні та палеогеодинамічні особливості формування цих утворень розглянуто у виданих пояснювальних записках до комплектів Держгеолкарти-200 аркушів "Коростень" [6], "Житомир" [8] та "Фастів" [7].

Житомирські граніти протягом тривалого часу в різних стратиграфічних схемах внесені до складу єдиного кіровоградсько-житомирського комплексу, де займали вікове положення від палеоархею до палеопротерозою. У стратиграфічній схемі 1992 р. кіровоградсько-житомирський комплекс був розділений на два територіально розрізнені комплекси: кіровоградський і житомирський.

У 1998 р. за пропозицією К.Ю. Єсипчука та ін. [9] у стратиграфічній схемі УЩ зі складу житомирського комплексу був виокремлений шереметівський комплекс плагіогранітів і плагіомігматитів. Крім того, власне двопольовошпатові граніти були розділені на декілька типів, які ці ж автори пропонували виокремити в ранзі самостійних комплексів.

Обґрунтування ізотопного віку гранітоїдів північно-західної частини УЩ здійснено в роботах М.П. Щербака зі співавторами [21–24], В.М. Верхогляда [4], В.М. Скобелева [16] та Л.М. Степанюка зі співавторами [17]. При цьому найбільш повно, з використанням реперних ізотопних дат, геохронологію порід розглянуто в недавно виданій монографії М.П. Щербака та ін. [23].

Постановка проблеми. Як показує аналіз вивченості гранітоїдів житомирського комплексу Волинського мегаблоку УЩ, на сьогодні ще існує низка невирішених чи дискусійних питань. Перш за все, остаточно не визначений обсяг самого комплексу. Недостатньо вивчені петро- та геохімічні особливості гранітоїдів. Існують протиріччя між геологічними і геохронологічними даними щодо віку окремих його структурно-речовинних типів. Окрім того, кількість реперних ізотопних дат для них ще є недостатньою для однозначного вирішення питання їх вікового положення. Існує також проблема щодо виділення зі складу зазначеного комплексу декількох самостійних підрозділів. Все це свідчить про необхідність подальших різносторонніх досліджень гранітоїдів житомирського комплексу, зокрема радіогеохронологічними методами, що є одним

із основних джерел інформації про час прояву та послідовність геологічних подій і допомагають вирішувати важливу проблему вікового розчленування докембрійських утворень.

Мета досліджень — визначення часу формування гранітоїдів житомирського комплексу в центральній частині Волинського мегаблоку УЩ, тобто на території, де фактично раніше майже не проводили радіогеохронологічні дослідження і де поширений петротип житомирських гранітів — м. Житомир.

Об'єкти та методика досліджень Для радіогеохронологічних досліджень було відібрано чотири проби гранітів: три із кар'єрів (Крошнянський*, Березівський і Боброва Гора) та одна із берегового відслонення р. Тетерів (м. Житомир). При цьому ми дотримувались вимог "Методичних рекомендацій ..." [14]. Через нерівномірність розподілу монациту та цирконів у породах і здебільшого малий розмір та невеликий вміст зерен загалом у породах вага проби становила 20—30 кг, що забезпечувало достатню кількість матеріалу для аналізу.

Виділення акцесорних мінералів після подрібнення проб здійснювали в лабораторії ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України методом магнітної і гравітаційної сепарації.

Для визначення ізотопного віку гранітів в даній роботі застосовано монацит. Датування кристалів монациту здійснено класичним U-Pb методом. Хімічну підготовку його наважок виконували у хімічній лабораторії відділу радіогеохронології ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України за модифікованою методикою [14], зокрема для визначення вмісту урану і свинцю використали змішаний $^{206}\text{Pb} + ^{235}\text{U}$ трасер.

Ізотопний аналіз урану і свинцю проведено на восьмиколекторному мас-спектрометрі МІ-1201 АТ. Для зіставлення результатів датування використано стандарт циркону ІГМР-1 [2].

Математичні розрахунки виконано за допомогою програми *Pb DATE*. Параметри U-Pb ізохроні розраховано за допомогою програми *ISOPLOT/EX* версії 2,49. Наведені похибки ізохронного віку відповідають 2σ .

Геологічні особливості та умови формування гранітоїдів. Гранітоїди житомирського комплексу є продуктами глибокого ультраметамор-

фізму та гранітизації метаморфічних порід Волинського мегаблоку УЩ і просторово з ними тісно асоціюють (тетерівська серія). За ступенем переміщення матеріалу серед них виділяються два типи гранітоїдів: автохтонні й алохтонні.

Автохтонні гранітоїди, представлені власне гранітами і мігматитами, сформувались внаслідок ультраметабгенної переробки переважно гнейсів тетерівської серії. Граніти утворюють здебільшого лінзо-, пластоподібні та неправильної форми тіла площею від перших до декількох десятків кілометрів, що залягають конкордантно серед гнейсово-мігматитової товщі. Мігматити спостерігаються у вигляді смугастих зон і ареальних полів площею в сотні квадратних кілометрів. Між гранітами і мігматитами найчастіше відзначаються поступові переходи, що утруднює виділення самостійних масивів. Тому на більшій частині території вони складають єдині великі лінійно-втягнуті граніт-мігматитові ареальні тіла (поля), орієнтовані відповідно до генерального простягання гнейсових товщ. При цьому гранітоїди успадковують деякі ознаки субстрату (склад і смугастість).

Нерідко гранітоїди утворюють низку розташованих поруч субпаралельних пластоподібних тіл, які чергуються з пачками гнейсів. Гранітоїдні тіла залягають, як правило, згідно з метаморфічними породами і вміщують лінзи, рідше неправильної форми скіаліти та шари гнейсів різного розміру. Потужність гранітоїдних тіл і пластів гнейсів становить перші метри — десятки метрів. Кількісне співвідношення між гранітоїдами та субстратом у таких випадках приблизно однакове або за об'ємом в цих тілах переважає гранітоїдний матеріал. Контакти автохтонних гранітів і мігматитів з гнейсами тетерівської серії, що їх вміщують, переважно поступові.

У вертикальному розрізі тетерівської серії ці породи приурочені до нижньої частини городської світи. У зв'язку з цим на сучасному ерозійному зрізі гранітоїди обрамляють великі (першого порядку) брахісинформні структури мегаблоку: Житомирську, Новоград-Волинську, Кочерівську і Білокоровицько-Кишинську. Структурно вони утворюють антиформні споруди різних порядків, до ядерних частин яких зазвичай приурочені граніти, а крила складені мігматитами або мігматизованими гнейсами. До найбільших антиформних структур (пер-

* Пр. 3/09 гранітів із Крошнянського кар'єру (м. Житомир) не містить монациту і в подальшому не розглядається.

шого порядку) зазначеного перед цим мегаблоку належать Кам'янобродська, Корецько-Шепетівська, Городницько-Ємільчинська та Городсько-Глибочицька антиформи [12]. Нерідко в цих структурах поряд з автохтонними спостерігаються й параавтохтонні граніти. Природа автохтонних гранітоїдів анатектична.

Алохтонні граніти — це палінгенно-анатектичні утворення, які формують самостійні тіла ізометричної, овальної та неправильної форми з різкими інтрузивними контактами з вмисними породами. Вони характеризуються переважно масивною текстурою та більш однорідним і витриманим петрографічним складом. Масиви гранітів, як правило, зональної будови: в центральній їх частині розташовані порфіроподібні граніти, а по периферії — рівномірнозернисті, якщо ж тіла за структурою порід однорідні — у центральній частині середньо-, а в крайових дрібнозернисті. Деякі дослідники [10] за структурою виокремлюють три групи масивів гранітів. Першу з них становлять масиви, складені сірими середньозернистими біотитовими гранітами, насиченими скіалітами гнейсів тетерівської серії, що асоціюють з мігматитами (Баранівський та ін.). Друга група представлена чітко зональними тілами з порфіроподібними різновидами в центрі та рівномірнозернистими по краях (Коростишівський, Федорівський, Кам'янобродський та ін.). Третю групу становлять плямистозональні двослюдяні граніти (Житомирський, Курчицький, Червоноармійський та ін.).

Масиви поширені в межах синформних структур серед карбонатно-гнейсової товщі середньої та верхньої частин тетерівської серії, які не перебували в зоні ультраметаморфізму (це верхня частина городської світи, вся кочерівська світа та новоград-волинська товща). Основу структурного плану таких синформ складають дрібні купольні структури розміром 3—10 км в поперечнику, в ядрах яких переважно розташовуються переміщені гранітоїди житомирського комплексу. Типовими представниками гранітів цього типу є Бистріївський, Чернявський, Киселівський, Житомирський, Березівський, Гулянський (Боброва Гора) та низка інших масивів.

Характерними ознаками гранітоїдів житомирського комплексу, що дають можливість об'єднати їх в один підрозділ, є подібний мінеральний склад, наявність приблизно однакової кількості плагіоклазу і калішпату, при-

сутність мусковіту, якого майже немає в гранітах інших комплексів [21, 25, 26]. У пегматитах, генетично зв'язаних з гранітами і мігматитами, повсюдно трапляються апатит і турмалін. У порівнянні з бердичівськими гранітами, де розвинений ортоклаз, калішпат гранітів житомирського комплексу представлений гратчастим мікрокліном, біотити всіх порід характеризуються підвищеною залізистістю, гранати збіднені на піроповий мінал, а циркони утворюють кристали з добре розвинутими призматичними формами і забарвлені у світло-коричневий і рожевий кольори. Характерною особливістю гранітів житомирського комплексу є збідненість на радіоактивні акцесорії — монацит і циркон [21].

Серед різних гранітоїдів житомирського комплексу за структурно-текстурними ознаками і складом виділяються декілька фаціальних типів гранітів.

Так, за структурними ознаками розрізняють дрібно-, середньо- та рівномірнозернисті і порфіроподібні різновидності. Нерідко всі вони зустрічаються в межах одних масивів або складають окремі тіла.

Проте найбільш популярним нині серед геологів є поділ гранітів житомирського комплексу за структурно-текстурними і мінеральними ознаками та за метасоматичними змінами порід в апікальних частинах масивів на такі структурно-речовинні (фаціальні) типи: житомирський, коростишівський, бистріївський та корнинський [1, 7, 9, 25, 26]. Причому автори їх виокремлення раніше пропонували надати цим типам гранітів рангу самостійних комплексів.

Петротипом гранітів житомирського типу на території Волинського мегаблоку вважають породи масиву Соколова Гора [21, 25]. Макроскопічно це досить одноманітні породи: сірого кольору дрібно- і середньозернисті, масивні, іноді з гнейсуватою текстурою. Характерними рисами їхнього складу є приблизно однакова кількість плагіоклазу і калішпату, а також присутність мусковіту поряд з біотитом. Акцесорні мінерали представлені монацитом, наявні циркон, апатит, сульфід, магнетит (низький вміст). Характерною особливістю хімічного складу цих гранітів є деякі варіації вмісту кремнезему (66—73 %), низький вміст оксиду кальцію (<2 %), відносно високий вміст триоксиду алюмінію (близько 15 %) та помірно високий — суми лугів (7,5—8 %).

Мігматити складені тими ж породоутворювальними мінералами, що й граніти, але відрізняються від останніх більшим вмістом біотиту (до 20—25 %) і добре вираженою смугастою текстурою, обумовленою чергуванням лейко- та меланократових смуг. За характером ультраметаморфічного процесу і ступенем переміщення виплавок магматичного розплаву гранітоїди належать до автохтонних і параавтохтонних утворень.

Корости шівський тип гранітів менше поширений в межах мегаблоку, ніж житомирський. Петротипом цих гранітів є однойменний масив розміром 20 × 25 км. Макроскопічно — це грубо-, часто нерівномірнозернисті порфіроподібні породи сірого і рожево-сірого кольору. Порфірові виділення брускоподібної форми (розміром до 5—6 см по довгій осі) представлені калішпатом. Завдяки впорядкованому їх орієнтуванню гранітоїди мають трахітоїдний вигляд. У гранітах цього типу спостерігаються ксеноліти більш ранніх сірих рівномірнозернистих житомирських гранітів. За ступенем переміщення матеріалу належать до алохтонних утворень.

Граніти бистріївського типу — також типові алохтонні утворення, що формують окремі масиви з дискордантним заляганням по відношенню до вмісних порід (Бистріївський, Городський, Кочерівський, Заболочівський, Киселівський, Чернявський, Ягодинський та ін.). Це сірі та рожево-сірі дрібно-середньозернисті породи гіпідіоморфнозернистої структури і масивної текстури. За мінеральним складом вони майже не відрізняються від гранітів житомирського типу. Проте мають більш лейкократовий вигляд (вміст слюд не перевищує 5 %). Граніти апікальної частини більшості масивів бистріївського типу (наприклад Бистріївського, Заболочівського та Киселівського) змінені метасоматичними процесами — альбітизацією та грейзенізацією. За хімічним складом вони дещо відрізняються від житомирських гранітів підвищеним вмістом кремнезему (71—75 %), низьким — оксиду кальцію (до 1 %), перевагою калію над натрієм. Акцесорні мінерали представлені апатитом, монацитом і флюоритом, зрідка цирконом; рудні — магнетитом, молібденітом і піритом; в "знакових" кількостях присутні колумбіт, ільменіт та епідот.

Гранітами корнинського типу складений відносно великий (до 35 км²) одно-

йменний масив, розташований у південному замиканні Кочерівської структури. В породах встановлено ксеноліти гнейсів субстрату, що підкреслює їх палінгенне алохтонне походження. Зовні це грубо-, нерівномірнозернисті порфіроподібні породи сірого кольору трахітоїдної текстури — за рахунок орієнтованого розташування витягнутих порфірових виділень мікрокліну довжиною 2—3 см. Петрографічний і хімічний склад порід близький до житомирських гранітів.

Уся розмаїтість петротипів житомирського комплексу пов'язана, очевидно, зі специфікою субстрату (метаморфічні породи тетерівської серії), по якому розвиваються ультраметаморфічні утворення. Так, деякі дослідники [1] вважають, що палінгенна магна корнинських гранітів сформувалась внаслідок переплавлення не палеопротерозойських порід тетерівської серії (як всі інші типи гранітів), а більш древнього субстрату, представленого метаморфітами неархейської росинсько-тікицької серії та плагіогранітами тетіївського комплексу.

Крім вказаних типів гранітів, до житомирського комплексу віднесено численні жильні утворення — пегматити й апліт-пегматоїдні граніти [11], поширені у межах Волинського мегаблоку УЩ. У гранітах і мігматитах вони утворюють шліроподібні або неправильної форми пегматоїдні виділення кварц-польовошпатового складу з поодинокими лусочками біотиту та з розпливчастими нерівними контактами. Трапляються січні жили апліт-пегматоїдного і пегматоїдного складу потужністю 5—10 см. Але найчастіше вони утворюють пегматитові поля в ендо-екзоконтактних зонах масивів.

Аналіз результатів геохронологічних досліджень попередників. На сьогодні виконано багато визначень віку гранітоїдів Волинського мегаблоку УЩ різними дослідниками і за допомогою різних радіометричних методів (калій-аргонового, рубідій-стронцієвого, уран-свинцевого). Результати часто суперечливі, інколи протирічать геологічним даним. Це обумовлено, передусім, аналітичними можливостями кожного із вказаних методів ізотопного датування і складною геологічною історією досліджуваних об'єктів, які багаторазово зазнавали впливу різних накладених процесів, що сприяло міграції елементів і порушенню замкнутості ізотопних систем.

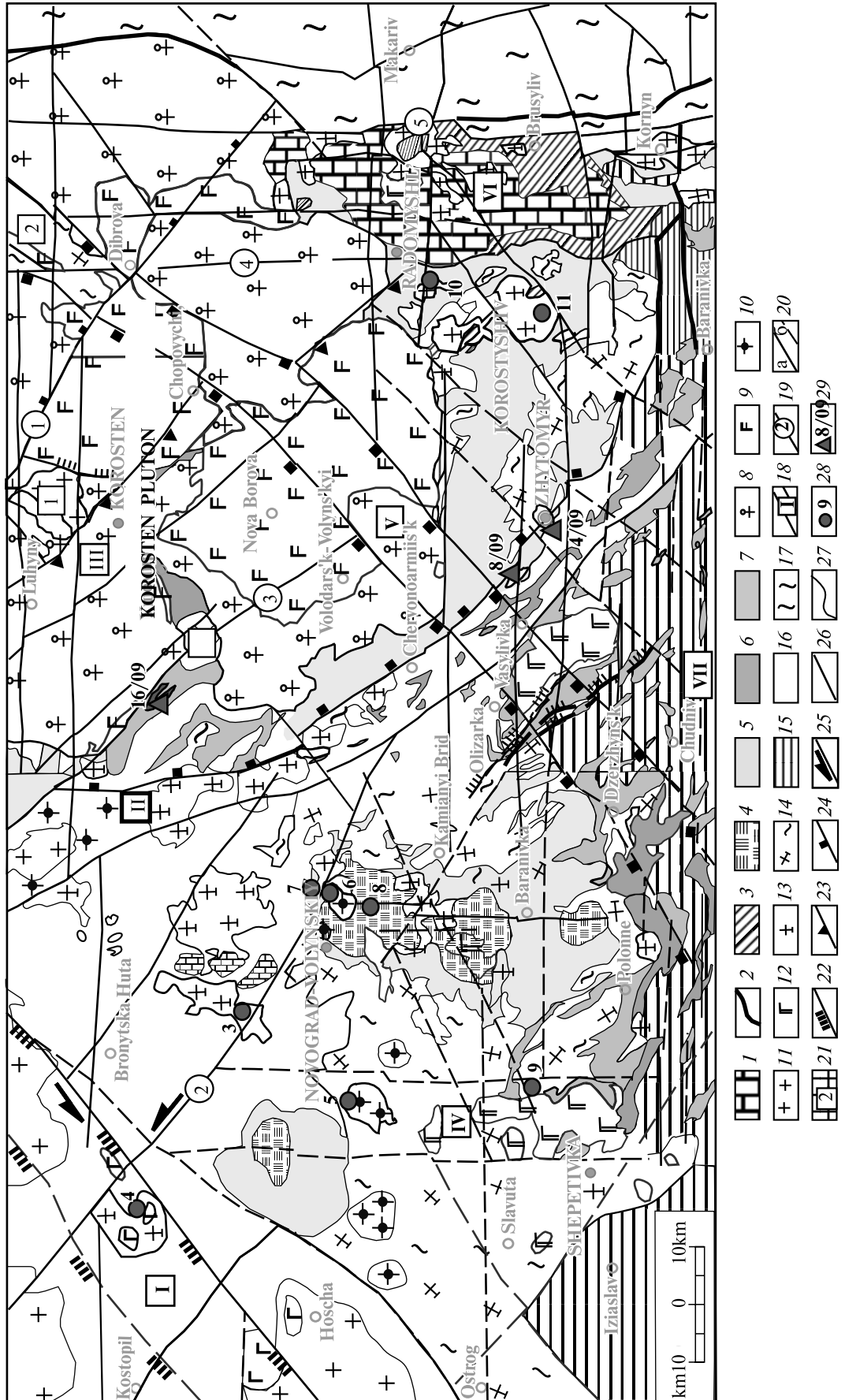


Рис. 1. Схематична геологічна карта південної частини Волинського мегаблоку УЩ (за даними М.М. Костенка та ін., 2009 з деякими доповненнями авторів). *Стратифіковані утворення: тетерівська серія (PR₁): 1–3 — кочерівська світа; 1 — верхня підсвіта (мармур-кальцифірова формація), 2, 3 — нижня підсвіта (2 — верхня і нижня формації кумінтоніт-роговообманкових амфіболітів і кристалічних сланців, 3 — гнейсово-карбонатно-кристалосланцева формація); 4 — новоград-волинська світа (формації біогітових, двослояних мікрогнейсів та кристалічних сланців і метабазаль-андезит-ріолітова); 5 — городська світа (формації біогітових і двослояних та силманіт-біогітових гнейсів); 6, 7 — василівська світа; 6 — верхня підсвіта (формація біогіт-роговообманкових гнейсів і кристалічних сланців), 7 — нижня підсвіта (формації графітових і глиноземистих гнейсів). *Нестратифіковані утворення — інтрузивні та ультраметаморфічні комплекси: 8, 9 — коростенський (8 — рапаквігранітна, 9 — габро-анортозитова формації); 10 — кишинський (формація сублужних гранітів); 11 — осницький (габро-діорит-гранодіорит-гранітова формація); 12 — бухинський (перидотит-піроксеніт-габроноритова формація); 13, 14 — житомирський (13 — формація алохтонних гранітів, 14 — граніт-мігматитова); 15 — бердичівський* (граніт-плагіомігматитова формація); 16 — шереметівський* (плагіограніт-плагіомігматитова формація); 17 — утворення Росинсько-Тикицького мегаблоку; 18 — головні зони розломів Волинського мегаблоку УЩ (1 — Сушано-Пержанська, II — Красногірсько-Житомирська, III — Центральсько-Коростенська, IV — Корельсько-Шепетівська, V — Тетерівська, VI — Брусилівська, VII — Андрушівська); 19 — головні розломи — цифри в кружках (1 — Обиходівський, 2 — Сарненсько-Варварівський, 3 — Кривотинський, 4 — Звездаль-Заліський, 5 — Брусилівський); 20 — другорядні розломи (a — достовірні, b — передбачувані); 21 — тектонічні блоки в межах Коростенського плутону (арабські цифри в квадратах); 1 — Бехинський, 2 — Недашківський, 3 — Пугачівський; 22–26 — морфокінематична характеристика розломів (22 — насуви, 23 — підкиди, 24 — скиди, 25 — лівосторонні зсуви, 26 — розломи з крутим падінням та нестановленими морфокінематичними характеристиками); 27 — геологічні границі; 28 — місця відбору проб на радіогеохронологічний аналіз у процесі попередніх досліджень (нумерацію точок 3–9 наведено відповідно до роботи [23]); 29 — місця відбору проб для радіогеохронологічних досліджень, проведених авторами цієї статті**

Fig. 1. Schematic geological map of the south part of Volyn megablock of the Ukrainian Shield (from data of M.M. Kostenko et al., 2009 with some additions of authors). *Stratified formation: Teteriv group (PR₁): 1–3 — Kocheriv suite (marble-calciphyre formation), 2, 3 — lower suite (2 — upper and lower formations cumingtonite-hornblende amphibolites and crystalline shists); 3 — gneiss-carbonate-crystalline shists formation); 4 — Novograd-Volynsk suite (formations: biotite and two-mica microgneisses and crystalline shists, metabazalt-andesite-rhyolite); 5 — Gorodsk suite (formations: biotite and two-mica and sillimanite-biotite gneisses); 6, 7 — Vasyivka suite: 6 — upper suite (biotite-hornblende gneisses and crystalline shists), 7 — lower suite (formations of graphite and aluminiferous gneisses). *Unstratified formation — intrusive and ultrametamorphic complexes: 8, 9 — Korosten (8 — rapakivgranites, 9 — gabbro-anorthositic formations); 10 — Kyshynsk (subalkaline granite formation); 11 — Osnysk (gabbro-diorite-granodiorite-granite formation); 12 — Buky (formations: peridotite-pyroxenite-gabbro-norite and monzonite-diorite-granodiorite); 13, 14 — Zhytomyr* (13 — formation of allochthonous granite, 14 — granite-migmatite formation); 15 — Berdychiv* (granite-plagiomigmatite formation); 16 — Sheremetiv* (plagiogramite and plagiomigmatite formation); 17 — formation of Rosynsk-Tykych megablock; 18 — major faults zones of Volyn megablock of the Ukrainian Shield (1 — Suschany-Perga, II — Krasnoghirska-Zhytomyr, III — Central-Korosten, IV — Kores-Shepetivka, V — Teteriv, VI — Brusyliv, VII — Andrushivka); 19 — major faults — numbers in circles (1 — Obykhodivka, 2 — Sarny-Varvarivka, 3 — Kryvotyn, 4 — Zyzdal-Zalissya, 5 — Brusyliv); 20 — minor faults (a — authentic faults, b — foreseable faults); 21 — tectonic blocks within the Korosten pluton (arabic numbers in squares): 1 — Bekhy, 2 — Nedashky, 3 — Pugachivka; 22–26 — morphokinematical characteristics of the faults (22 — overthrust, 23 — thrust, 24 — fault, 25 — landslip, 26 — steep faults with undefined morphokinematical characteristics); 27 — geological boundary; 28 — spot sampling for radio-geochronological analysis in the previous studies (numbering points 3–9 given in accordance with the work [23]); 29 — spot sampling of granites for geochronological studies conducted by the authors of this article**

Найбільш надійними для визначення віку докембрійських утворень на сьогодні, безумовно, є реперні ізотопні дати [22, 24] — ізохронні уран-свинцеві дати та значення віку, що співпадають за всіма ізотопними співвідношеннями.

Результати геохронологічних досліджень гранітоїдів житомирського комплексу Волинського мегаблоку, що отримані попередниками і вважаються реперними датуваннями, наведені у підсумковій монографії М.П. Щербака та ін. [23] і статті Л.М. Степанюка та ін. [17].

Згідно з цією монографією, реперні ізотопні дати на сьогодні встановлено лише для гранітоїдів південно-західної частини Волинського мегаблоку — Новоград-Волинської палеозападини (табл. 1; рис. 1). Аналіз цих даних показує, що однозначно до житомирського комплексу належать гранітоїди лише з трьох точок відбору проб — це плагіоклаз-мікроклінові граніти північно-західного схилу УЩ

(ареальна точка на карті № 4, пр. 3401, 3458, 3491), розташовані в межах південно-західної частини Сушано-Пержанської зони розломів; жильні граніти району с. Олександрівка (на північ від м. Новоград-Волинський) (т. 7, пр. 1/86), що розташовані в Сарненсько-Варварівській зоні розломів; граніти з кар'єру с. Сусли (т. 8, пр. 05-С1), локалізовані в межах Новоград-Волинської вулкано-тектонічної структури. Граніти з двох точок відбору проб — курчицькі та мочулянські (т. 3, пр. 2183, 2184) і мухарівські та барашівські (т. 5, пр. 2180, 2174) автори відносять до житомирського комплексу не впевнено, оскільки отримані значення віку є значно нижчими за прийнятий зараз вік житомирських гранітів (2,06 млрд рр.). Новоград-волинські (т. 6) і мухарівські граніти, за чинною "Кореляційною хроностратиграфічною схемою ..." [11], входять до складу самостійного кишинського комплексу. Згідно з цією ж схемою, до іншого — шереметівсько-

Таблиця 1. Результати геохронологічних досліджень гранітоїдів Волинського мегаблоку за даними попередників
Table 1. The results of geochronological researches of granitoids of Volyn megablock according to predecessors

Номер точки на рис. 1	Номер проби	Порода	Петрографічний комплекс	U-Pb вік, млн рр.
3	2183, 2184	Курчицькі та мочулянські граніти	Житомирський (?)	1965 ± 10, по циркону
4	3401, 3458, 3491	Плагіоклаз-мікроклінові граніти північно-західного схилу УЩ	Житомирський	2000 ± 30, по циркону
	3424, 3504, 3540	Плагіограніти	Те саме	2078 ± 5, по циркону
5	2180, 2174	Мухарівські та барашівські граніти	Житомирський (?)	1956 ± 36, по циркону
6	2182	Новоград-волинські граніти	Житомирський	2043, по циркону, конкордантні значення, SIMS
7	1/86	Жильні граніти	Те саме	2060 ± 59, по циркону
8	05-С1	Суслівські граніти	" "	2060 ± 32, по циркону, 2067 — конкордантні значення, SIMS
9	6/84	Шепетівські гранодіорити	" "	2063 ± 12, по циркону
10	—	Бистриївські граніти	" "	2078, по циркону і монациту
11	—	Коростишівські граніти	" "	2040, по циркону

П р и м і т к а. Проби відібрано: 2183 — с. Курчиця, 2184 — с. Мочулянка, 3401 — с. Балашівка, 3458 — с. Князівна, 3491 — с. Бистричі, 3424 — с. Балашівка, 3504 — с. Великі Селища, 3540 — с. Яковичі, 2174 — с. Бараші, 2180 — с. Печиводи, 2182 — м. Новоград-Волинський, 1/86 — с. Олександрівка, 05-С1 — с. Сусли, 6/84 — с. Рудня Новенька. Результати геохронологічних досліджень за [23] (точки 3—9) та [17] (точки 10, 11).

го комплексу, очевидно, належать плагіограніти (т. 4, пр. 3424, 3504, 3540) і гранодіорити Шепетівського масиву (т. 9, пр. 6/84).

За даними Л.М. Степанюка та ін. [17], ізотопні дати за допомогою уран-свинцевого методу отримані для гранітоїдів житомирського комплексу південно-східної частини Волинського мегаблоку — Кочерівський синклінорій та його обрамлення. На сьогодні проаналізовані граніти Коростишівського і Бистріївського масивів, які належать до алохтонних утворень (рис. 1; табл. 1).

Таким чином, сучасними ізотопними дослідженнями фактично не охоплена центральна частина Волинського мегаблоку, зокрема й виокремлений петротип житомирського комплексу (масив Соколова Гора, м. Житомир), а кількість наявних ізотопних дат є недостатньою для однозначного висновку щодо обсягу житомирського комплексу та віку й послідовності формування його структурно-речовинних типів.

Результати проведених досліджень та їх обговорення. Всі об'єкти наших досліджень розташовані в межах центральної частини Волинського мегаблоку УЩ (рис. 1).

Проба 4/09 відібрана у західній частині відслонення, розташованого у південно-західній частині м. Житомир, на лівому березі р. Тетерів (рис. 2). Відслонення являє собою виходи гранітів, які часто у вигляді прямовисних скель з обох берегів висотою до 30 м на відстані понад 2 км утворюють мальовничу каньйоноподібну долину ріки.

Згідно з Держгеолкартою-200 аркуша "Житомир" [8], масив має неправильну близьку до овалоподібної форму діаметром до 3,0 км в поперечнику. Він дискордантно залягає серед вмісних порід приконтрактової західної частини Тетерівської синформної структури першого порядку. Так, у північно-східній частині він інтродує автохтонні мігматити житомирського комплексу і силіманіт-біотитові гнейси нижньої частини городської світи тетерівської серії, а в південно-західній залягає серед біотитових плагіогранітів більш давнього шереметівського комплексу. Таким чином, цей масив однозначно є алохтонним.

Граніти біотитові сірого кольору середньозернисті масивної текстури.

Шліф № 4-09, граніт мусковіт-біотитовий житомирського типу. Породі властива повнокристалічна гранітна й алотріоморфнозернис-



Рис. 2. Місце відбору пр. 4/09 (лівий берег р. Тетерів, м. Житомир)

Fig. 2. The spot sampling of probe 4/09, left bank of r. Teterev, Zhytomyr city

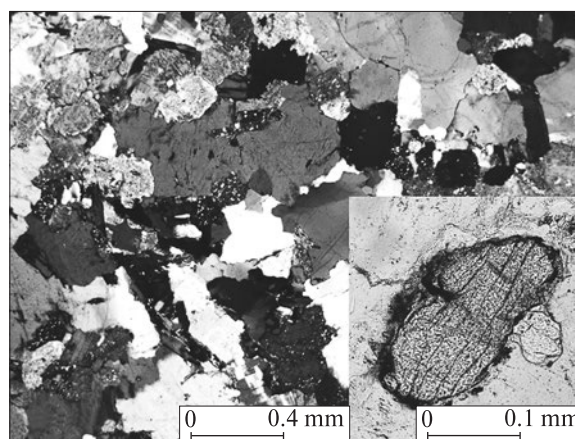


Рис. 3. Граніти житомирського комплексу та монацити з них, шліф 4/09 (мікрофотографія)

Fig. 3. Granites of Zhytomyr complex and their monazite, section 4/09 (photomicrograph)

та структура та масивна текстура (рис. 3). Порода дрібно-середньозерниста та нерівномірнозерниста.

Мінеральний склад, %: калієвий польовий шпат — 40, кварц — 25, плагіоклаз — 25, біотит — 8, мусковіт — 2. В незначній кількості присутні рудні та акцесорні мінерали.

Хімічний склад породи, мас. %: SiO_2 — 70,34; TiO_2 — 0,35; Al_2O_3 — 13,98; Fe_2O_3 — 0,5; FeO — 2,57; MnO — 0,06; MgO — 1,18; CaO — 1,35; Na_2O — 3,37; K_2O — 4,68; P_2O_5 — 0,18; H_2O — 0,06; SO_3 — 0,01; в. п. п. — 0,84; сума — 99,74.

Калієвий польовий шпат утворює ксеноморфні зерна з хвилястими краями, розмір яких становить від 0,5 до 1,5 мм. По площі шліфа розміщується рівномірно. Для більшості перетинів характерна мікроклінова ґратка.



Рис. 4. Березівський кар'єр та макроскопічний вигляд гранітів у кар'єрі (південно-східна околиця с. Березівка)
Fig. 4. Berezivka pit and macroscopic view of granites, the south-east suburb of Berezivka village

У деяких перетинах присутня лише одна система двійників. Зерна чисті, незмінні, але у кількох перетинах зафіксовано процес пелітизації. Обмеження відносно канадського бальзаму не дуже чіткі, але за рахунок вторинних змін помітні.

Кварц утворює зерна неправильної форми розміром 0,3—1,5 мм. По площі шліфа розподілений нерівномірно у вигляді скупчень значної кількості зерен різної величини, границі між якими нерівні зубчасті. Межі з іншими мінералами менш хвилясті.

Плагіоклаз олігоклазового складу (№ 18) представлений ксеноморфними зернами розміром 0,4—1,0 мм. Присутні два види перетинів: з чіткою двійниковою будовою та нездвійниковані. Краї зерен хвилясті, по них простежується "врізання" калієвого польового шпату у плагіоклаз. У 10 % зерен як вторинний мінерал, окрім пелітів, від центру до периферії розвивається серицит. У одному ніколі плагіоклаз має буре забарвлення. Обмеження відносно канадського бальзаму чіткі, зокрема за рахунок вторинних змін.

Біотит присутній у формі неправильних листуватих зерен розміром 0,5—1,0 мм. У шліфі розміщений рівномірно. Мінерал забарвлений та плеохроє в коричневих відтінках, від світло-коричневого до темно-бурого. Деякі зерна характеризуються наявністю плеохроїчних двориків та виділеннями в них незначної кількості рудних мінералів, а також процесом хлоритизації. Поряд з зернами біотиту спостерігається також незначна кількість дрібних ак-

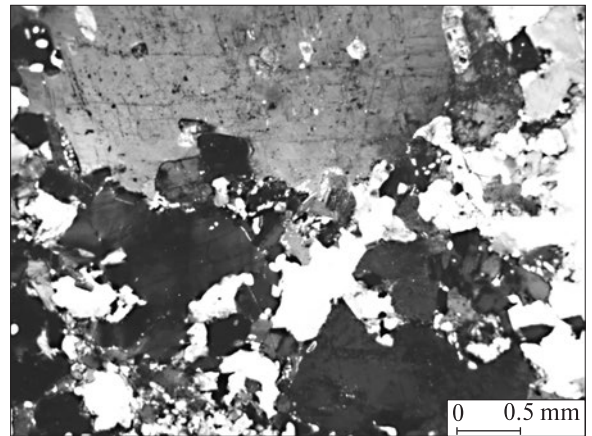


Рис. 5. Граніти житомирського комплексу з порфіроподібною структурою, шліф 8/09 (мікрофотографія)
Fig. 5. Porphyritic structure of granites of Zhytomyr complex, section 8/09 (photomicrograph)

цесорних мінералів округлої форми (монацит, циркон).

Мусковіт розвивається у вигляді широких лусок по польових шпатах. В шліфі безбарвний, розміщений нерівномірно.

Акцесорні мінерали представлені монацитом, цирконом та апатитом.

Монацит утворює порівняно крупні зерна видовженої форми із заокругленими контурами. Найбільше за розмірами зерно у шліфі — 0,35 мм (рис. 3). На поверхні перетинів зерен в шліфі спостерігаються чіткі повздовжні тріщини. Навколо зерен монациту присутні реакційні облямівки, складені епідотом. Зерна переважно асоціюють з біотитом.

Апатит прозорий в одному ніколі в шліфах. Чистий, без включень.

Проба 8/09 відібрана в кар'єрі, що розробляється з видобутку гранітів на шебінь на південно-східній околиці с. Березівка. Кар'єр розміром 500 × 800 м, розробляють трьома уступами (рис. 4). Пробу для ізотопних досліджень відібрано з нижнього уступу.

У плані гранітний масив, породи якого розкриті цим кар'єром, утворює витягнуте лінзоподібне тіло північно-східного простягання розміром 1 × 6 км. Він залягає в північно-східній крайовій частині Красногірсько-Житомирської тектонічної зони серед біотитових гнейсів городської світи тетерівської серії. За всіма ознаками масив алохтонного типу.

Кар'єром розкриті переважно граніти біотитові сірі порфіробластичні (візуально нага-

дують коростишівський тип, рис. 4). Від останнього відрізняються меншим розміром порфірових виділень калішпату (до 0,7–1,0 см в довжину) і меншим їх вмістом. Серед цих гранітів нерідко трапляються ділянки сірих рівномірнотекстуризованих типових житомирських гранітів з нечіткими контактами. У південно-західній частині верхнього уступу кар'єру зафіксовано три ксеноліти гнейсів тетерівської серії шириною до 0,4 м і довжиною до 5 м. Азимут їх простягання становить 320° , кут падіння — 50° . Серед гранітів також відмічено малопотужні (до 1 м) жили сірих пегматитів, у яких наявні великі агрегатні скупчення пластинчастого біотиту розміром до 3×3 см та зерна гранату.

Шліф № 8-09, граніт порфіроподібний. Порода характеризується однорідною текстурою та порфіроподібною гранітною структурою. Розмір зерен основної маси породи близько 0,5 мм, порфіроподібні виділення, представлені калієвим польовим шпатом, мають розмір до 6 мм (рис. 5).

Мінеральний склад, %: калієвий польовий шпат — 45, плагіоклаз — 25, кварц — 23, біотит — 7. В незначній кількості присутні рудні та акцесорні мінерали.

Хімічний склад породи, мас. %: SiO_2 — 67,19; TiO_2 — 0,72; Al_2O_3 — 14,93; Fe_2O_3 — 0,17; FeO — 3; MnO — 0,04; MgO — 1,56; CaO — 2,19; Na_2O — 3,53; K_2O — 5,3; P_2O_5 — 0,3; H_2O — 0,06; SO_3 — 0,01; в. п. п. — 0,77; сума — 99,76.

Калієвий польовий шпат має ксеноморфну форму зерен, наближену до прямокутної, але з нерівними краями. Розмір зерен від 0,5 до 6 мм. Більшість зерен мають сірувате забарвлення в одному ніколі за рахунок вторинних пелітів, що розвиваються по них. У центральних частинах порфірових вкрапленників присутні включення плагіоклазу; деяким зернам властива нечітка мікроклінова ґратка з однією системою веретеніформних двійників.

Кварц представлений зернами неправильної форми розміром 0,2–1,5 мм, часто зібраними у скупчення різної величини, які нерівномірно розташовані у породі. Краї зерен мінералу нерівні. Має мозаїчний характер згасання.

Плагіоклаз олігоклазового складу (№ 13) присутній у вигляді ксеноморфних зерен розміром 0,4–2 мм. Загалом зерна слабо пелітизовані, іноді заміщуються мікрокліном. У породі



Рис. 6. Кар'єр "Боброва Гора" (південна околиця с. Гулянка)

Fig. 6. A pit "Bobrova Gora" on the south suburb of the village Hulyanka

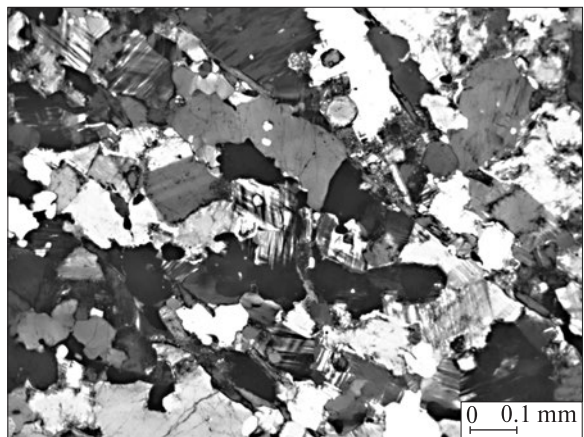


Рис. 7. Граніти житомирського комплексу з гранітною структурою, шліф 16/09 (мікрофотографія)

Fig. 7. Granites of Zhytomyr complex with a granitic structure, section 16/09 (photomicrograph)

наявні як здвійниковані так і нездвійниковані перетини. Краї зерен кородовані, нечіткі.

Біотит присутній у вигляді неправильних листуватих зерен та подрібнених пластинок розміром 0,3–1 мм. У шліфі розміщений нерівномірно. Мінерал забарвлений та плеохроює в коричневих тонах, від світло-коричневого до темно-бурого. Більшість лусок заміщені хлоритом. Поруч з біотитом відмічено рудні та акцесорні мінерали.

Монацит представлений дрібними зернами 0,1–0,2 мм видовженої форми, іноді з заокругленими кутами. Асоціює переважно з біотитом.

Проба 16/09 відібрана із кар'єру гранітного родовища Боброва Гора, що знаходиться у південній околиці с. Гулянка. Кар'єр розміром $0,8 \times 1,0$ км, розробляють чотирма уступами

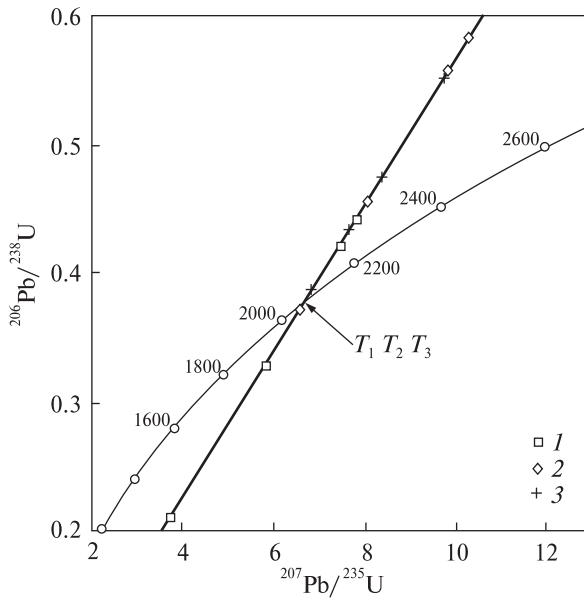


Рис. 8. Уран-свинцеві діаграми з конкордією для монацитів із гранітів житомирського комплексу (пр.: 1 – 4/09, 2 – 8/09, 3 – 16/09). T_1 – $2071,7 \pm 0,3$ млрд рр., T_2 – 2074 ± 16 , T_3 – $2071,2 \pm 0,5$

Fig. 8. Uranium-lead diagrams with concordia for monazites from granites of Zhytomyr complex (samples: 1 – 4/09, 2 – 8/09, 3 – 16/09). T_1 – 2071.7 ± 0.3 Ga, T_2 – 2074 ± 16 , T_3 – 2071.2 ± 0.5

(рис. 6). Пробу для геохронологічних досліджень відібрано на третьому уступі.

Гуляньський гранітний масив розташований в езоконтактовій зоні Коростенського плу-

тону, в межах крайової частини Пугачівського тектонічного блоку. У плані представляє собою стиснене з боків підковоподібне тіло, витягнуте в північно-західному напрямку вздовж Кривотинського розлому. Залягає дискордантно серед гнейсів василівської світи тетерівської серії (алохтонний тип гранітів).

Граніти біотитові світло-сірого кольору дрібно-середньозернисті масивні, житомирського типу. У південно-західній частині кар'єру спостерігаються ксеноліти біотитових гнейсів та амфіболітів василівської світи тетерівської серії.

Шліф № 16-09, граніт. Порода характеризується гіпідіоморфнозернистою і гранітною структурою та масивною і гнейсуватою (луски біотиту орієнтовані в одному напрямі) текстурою (рис. 7). Порода дрібно-середньозерниста. Середній розмір зерен становить 0,7–1 мм.

Мінеральний склад, %: мікроклін – 45, плагіоклаз – 30, кварц – 20, біотит – 5, рудний мінерал.

Хімічний склад, мас. %: SiO_2 – 71,26; TiO_2 – 0,30; Al_2O_3 – 14,45; Fe_2O_3 – 0,35; FeO – 1,43; MnO – 0,02; MgO – 0,98; CaO – 1,5; Na_2O – 4,05; K_2O – 4,68; P_2O_5 – 0,13; H_2O – 0,01; SO_3 – 0,01; в. п. п. – 0,38; сума – 99,53.

Мікроклін представлений ксеноморфними зернами розміром 0,2–1,5 мм. Для більшості зерен характерна мікроклінова ґратка. Краї

Таблиця 2. Вміст урану, свинцю та ізотопний склад свинцю в монацитах із гранітів житомирського комплексу

Table 2. Uranium, lead and isotopic composition of lead in monazites from granites of Zhytomyr complex

Фракція мінералу	Вміст, ppm		Ізотопні співвідношення					Вік, млн рр.		
	U	Pb	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
<i>Пр. 4/09</i>										
1572	1217	1773	2530	7,5211	0,14884	0,21264	3,7490	1243	1582	2068,9
1573	1379	3081	3500	7,5936	0,15062	0,32993	5,8250	1838	1950	2071,4
1574	1186	3585	6060	7,6834	0,14879	0,44266	7,8185	2363	2210	2072,1
1575	1337	3777	3150	7,5660	0,15288	0,42234	7,4601	2271	2168	2072,2
<i>Пр. 8/09</i>										
1577	2564	6575	23980	7,7924	0,19595	0,47408	8,3608	2501	2271	2069,4
1578	3193	6311	25250	7,7785	0,20960	0,38604	6,8219	2104	2089	2073,0
1579	2269	6000	25000	7,7682	0,21023	0,51771	9,1605	2689	2354	2075,2
1580	2383	5067	28490	7,7652	0,22119	0,43377	7,6821	2323	2195	2076,8
<i>Пр. 16/09</i>										
1596	2627	9069	9215	7,7208	0,16580	0,55477	9,8074	2845	2417	2073,7
1597	2526	9019	13530	7,7471	0,16854	0,58194	10,289	2957	2461	2073,9
1598	4201	9793	8000	7,7160	0,16365	0,37035	6,5402	2031	2051	2071,8
1599	3451	9591	11740	7,7423	0,16926	0,45457	8,0329	2416	2235	2073,0

Примітка. Поправка на звичайний свинець уведена за Стейсі і Крамерсом на вік 2070 млн рр.

зерен нерівні хвилясті. Із вторинних змін по краях зерен проявлена пелітизація, але основна маса мінералу чиста незмінена. У одному ніколі пелітизовані мінерали мають коричневе забарвлення.

Плагіоклаз олігоклазового складу (№ 15). Має вузькі смужки полісинтетичних двійників. Утворює більш ідіоморфні зерна, ніж мікроклін. У більшості зерен двійники взагалі відсутні. Розмір зерен 0,4—1,5 мм. В одному ніколі плагіоклаз безбарвний або за рахунок вторинних змін набуває сірувате забарвлення. Із вторинних його змін відмічається пелітизація. Часто спостерігається заміщення мікрокліном з чіткою мікрокліновою ґраткою.

Кварц утворює зерна неправильної форми розміром 0,5—1 мм. У породі розподілений рівномірно, іноді утворює невеликі скупчення. Більшість зерен з хвилястим згасанням.

Біотит присутній у формі витягнутих сильно хлоритизованих зерен розміром 1—2 мм. Мінерал забарвлений та плеохроює в коричневих тонах від світло-коричневого до бурого.

За петрохімічними характеристиками породи належать до родини гранітів сублужного ряду калієво-натрієвої серії. Вони характеризуються близькими значеннями вмісту майже всіх хімічних компонентів. Граніти Березівського кар'єру (пр. 8/09) відрізняються від інших дещо зниженим вмістом SiO_2 (67,19 %) та підвищеним — TiO_2 , MgO і CaO .

Датування порід здійснено за монацитом. У досліджуваних під бінокулярним пробах більшість кристалів монациту характеризується бочкоподібною формою, має медово-жовтий колір з матовим блиском, іноді зі штриховкою на поверхні. Багато зерен зрошені з пороудувальними та рудними мінералами.

Вік гранітів визначено за допомогою класичного уран-свинцевого ізотопного методу. Для датування з електромагнітної фракції під бінокулярним було відібрано бочкоподібні світло-жовті кристали монациту. Результати визначення вмісту урану, свинцю та ізотопного складу свинцю для різних фракцій монациту наведено в табл. 2. За верхнім перетином конкордії лініями регресій, розрахованих за наведеними в табл. 2 даними для кожної з проб, вік монацитів, а, отже, і гранітів Житомирського, Березівського та Гуляньського (Боброва Гора) масивів, становить, млн рр.: пр. 4/09 — $2071,7 \pm 0,3$, пр. 8/09 — 2074 ± 16 , пр. 16/09 — $2071,2 \pm 0,5$ (рис. 8).

Висновки. 1. За ступенем переміщення матеріалу серед гранітоїдів житомирського комплексу виділяються два типи: автохтонні й алохтонні. Автохтонні гранітоїди, представлені власне гранітами і мігматитами, сформувались внаслідок ультраметагенної переробки переважно гнейсів городської світи тетерівської серії та за своєю природою є анатектичними утвореннями. Алохтонні граніти формують самостійні тіла ізометричної, овальної та неправильної форми з різкими інтрузивними контактами з вмісними породами. Вони характеризуються переважно масивною текстурою та більш однорідним і витриманим петрографічним складом.

2. Характерними ознаками гранітоїдів житомирського комплексу є досить одноманітний мінеральний склад, наявність приблизно однакової кількості калішпату та плагіоклазу, наявність мусковіту (граніти біотитові або двослюдяні), якого фактично немає в гранітах інших комплексів

3. Результати радіогеохронологічних досліджень порід класичним U-Pb методом за монацитом свідчать про синхронність формування гранітів Житомирського, Березівського та Гуляньського (Боброва Гора) масивів близько 2,07 млрд рр. тому.

ЛІТЕРАТУРА

1. Анциферов А.В., Шеремет Е.М., Есипчук К.Е. и др. Геолого-геофизическая модель Немировско-Кочеревской шовной зоны Украинского щита. — Донецк : Вебер, 2009. — 253 с.
2. Бартицкий Е.Н., Бибикина Е.Н., Верхогляд В.М. и др. ИГМР-1. Международный стандарт циркона для уран-свинцовых изотопных исследований // Геохимия и рудообразование. — 1995. — № 21. — С. 164—167.
3. Безбородько М.І. Петрогенезис та петрогенетична карта кристалічної смуги України. — К. : Наук. думка, 1935. — 361 с.
4. Верхогляд В.М., Скобелев В.М. Изотопный возраст субвулканитов района г. Новоград-Волынский (северо-западная часть Украинского щита) // Геохимия и рудообразование. — 1995. — № 21. — С. 47—56.
5. Геологическая карта кристаллического основания северо-западной и центральной части Украинского щита / Под ред. А.Н. Козловской. — 1 : 500 000. — М. : Мингео СССР, 1965.
6. Державна геологічна карта України. Аркуш М-35-ХІ (Коростень) / М.М. Костенко, С.М. Мазур, Л.Ф. Котвицький та ін. — 1 : 200 000. — К. : М-во екології та природ. ресурсів України, Північ. держ. регіон. геол. підпр. "Північгеологія", 2001. — 145 с.

7. *Державна геологічна карта України. Аркуш М-35-ХVIII (Фастів) / К.Ю. Єсипчук, Б.Д. Возгрін, Р.М. Довгань та ін. — 1 : 200 000. — К. : М-во екології та природ. ресурсів України, Північ. держ. регіон. геол. підпр. "Північгеологія", 2003. — 112 с.*
8. *Державна геологічна карта України. Аркуш М-35-ХVII (Житомир) / М.П. Шербина, М.М. Костенко, Б.В. Георгін та ін. — 1 : 200 000. — К. : М-во екології та природ. ресурсів України, Північ. держ. регіон. геол. підпр. "Північгеологія", 2004. — 125 с.*
9. *Єсипчук К.Е., Скобелев В.М., Степанюк Л.М. Возрастное и формационное расчленение житомирского комплекса // Геология і стратиграфія докембрію Українського щита : Тези доп. Всеукр. міжвід. нар. (Київ, квітень, 1998 р.). — К., 1998. — С. 88—90.*
10. *Козлов Г.Г., Свешников К.И. Гранитоидные формации междуречья Тетерев—Случ // Геол. журн. — 1985. — 45, № 2. — С. 58—66.*
11. *Кореляційна хроностратиграфічна схема раннього докембрію Українського щита : Поясн. зап. / К.Ю. Єсипчук, О.Б. Бобров, Л.М. Степанюк та ін. — К. : УкрДГРІ, НСК України, 2004. — 30 с.*
12. *Костенко М.М. Тектонічна будова кристалічного фундаменту Волинського мегаблока Українського щита // 36. наук. пр. УкрДГРІ. — 2011. — № 1. — С. 54—76.*
13. *Луцицкий В.И., Лебедев П.И. Петрография Украины. — Л. : Изд-во АН СССР, 1934. — 324 с.*
14. *Методичні рекомендації для складання геохімічних карт (геохімічної спеціалізації геологічних утворень докембрійського фундаменту та прогнозно-геохімічної) м-бів 1 : 200000 та 1 : 50000 стосовно умов Українського щита / А.С. Войновський, В.М. Жужома, Г.В. Калінін. — К. : УкрДГРІ, 2006. — 96 с.*
15. *Половинкина Ю.Ир. Эффузивно-осадочные и магматические комплексы Украинского кристаллического массива. — М. : Госгеолтехиздат, 1954. — 94 с. — (Тр. ВСЕГЕИ ; Т. 1).*
16. *Скобелев В.М. Петрохимия и геохронология докембрийских образований Северо-Западного района Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1987. — 140 с.*
17. *Степанюк Л.М., Єсипчук К.Ю., Бойченко С.О. та ін. Про час формування гранітів басейну річок Тетерів та Ірпінь // Минерал. журн. — 2000. — 22, № 1. — С. 115—118.*
18. *Усенко И.С. Докембрийский кристаллический фундамент // Никопольский марганцеворудный бассейн. — М. : Недра, 1964. — С. 23—35.*
19. *Усенко И.С., Личак И.Л., Царовский И.Д., Бернадская Л.Г. Магматические формации Украинского щита // Магматические формации. — М., 1964. — С. 236—249.*
20. *Феофилактов К.М. О кристаллических породах губерний : Киевской, Волынской и Подольской // Тр. Комис. высоч. учреждений при имп. ун-те Святого Владимира для описания губерний Киев. учеб. округа, 1, 4. — Киев, 1851.*
21. *Шербак Н.П. Петрология и геохронология докембрия западной части Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1975. — 271 с.*
22. *Шербак Н.П., Артеменко Г.В., Бартницкий Е.Н. и др. Геохронологическая шкала докембрия Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1989. — 144 с.*
23. *Шербак Н.П., Артеменко Г.В., Лесная И.М. и др. Геохронология раннего докембрия Украинского щита. Протерозой. — Киев : Наук. думка, 2008. — 240 с.*
24. *Шербак Н.П., Бартницкий Е.Н. Реперные изотопные даты геологических процессов и стратиграфическая схема докембрия Украинского щита // Геохимия и рудообразование. — 1995. — Вып.21. — С. 3—24.*
25. *Щербаков И.Б. Петрология Украинского щита. — Львов : ЗУКЦ, 2005. — 366 с.*
26. *Щербаков И.Б., Єсипчук К.Е., Орса В.И. и др. Гранитоидные формации Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1984. — 192 с.*
27. *Юрк Ю.Ю. Граниты и пегматиты Украинского кристаллического щита. — Киев : Изд-во АН УССР, 1956. — 196 с.*

Надійшла 20.01.2012

Е.Н. Костенко, Л.М. Степанюк, Т.И. Довбуш

ГЕОЛОГИЯ И ГЕОХРОНОЛОГИЯ ГРАНИТОИДОВ ЖИТОМИРСКОГО КОМПЛЕКСА (ВОЛЫНСКИЙ МЕГАБЛОК УКРАИНСКОГО ЩИТА)

Рассмотрены геологические условия формирования различных структурно-вещественных типов гранитоидов житомирского комплекса, залегающих среди гетерогенных по составу и генезису вмещающих пород кристаллического фундамента. Классическим уран-свинцовым методом по монациту проведено определение изотопного возраста этих пород в центральной части Волинского мегаблока Украинского щита — т.е. на территории, раньше фактически не охваченной радиогеохронологическими исследованиями. Установлен возраст формирования гранитов житомирского комплекса из массивов: Житомирского — $2071,7 \pm 0,3$ млн лет, Березовского — 2074 ± 16 и Гулянского (Бобровая Гора) — $2071,2 \pm 0,5$, что свидетельствует о синхронности их образования.

О.М. Kostenko, L.M. Stepanyuk, T.I. Dovbush

GEOLOGY AND GEOCHRONOLOGY OF GRANITOIDS OF ZHYTOMYR COMPLEX (VOLYN MEGABLOCK OF THE UKRAINIAN SHIELD)

Paleoproterozoic Zhytomyr complex contains the typical rocks of granitic composition, which are spread within the Volyn megablock of the Ukrainian Shield. There are two types of granitoids within this complex: allochthonous and autochthonal ones. Granites and migmatites of autochthonal type were formed as a result of ultrametamorphic conversion of gneisses of the Gorodska suite of the Teteriv group. These rocks have anatectic formations as to their

nature. Allochthonous granites are the palingenic-anatectic formations that form the bodies of independent isometric, oval and irregular shape. There are clear intrusive boundaries between these bodies and enclosing rocks. Also, predominantly, such granites are characterized by a massive texture and a more uniform and equal petrographic composition. There are a few characteristic features of granitoids of the Zhytomyr complex: the very similar mineral composition; the presence of approximately equal amount of potassium feldspar and plagioclase; the presence of lamellar muscovite (biotite or two-mica granites) that is actually absent in granites of other complexes.

All variety of granitoids of the Zhytomyr complex differs in mineral, structural and textural features, as well as in metasomatic changes of rocks in the apical parts of the blocks. In this way granitoids are divided into the

following structural composition types: Zhytomyr (with uniform granules), Korostyshiv (porphyritic structure), Bystriivka (with uniform granules and autometasomatic changes) and Kornyn (with irregular granules).

It is considered that magma of Kornyn granite was formed due to the melting of the Teteriv group rocks which were not formed in Paleoproterozoic (as other types of granites). They were formed on the basis of more ancient substrate which is presented by metamorphic rocks of the Neoarchaeon Rosyn-Tikych suite and plagiogranites of Tetiivka complex.

On the basis of the data obtained by classical U-Pb method of isotopic dating for monazites it is determined that Zhytomyr, Berezivka and Hulyanka (Bobrova Gora) granite blocks were forming synchronously, at the age level of about 2.07 billion years.

УДК 550.93 + 551.71 + 552.42/.48

Л.В. Шумлянський

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: lshumlyanskyy@yahoo.com

ГЕОХІМІЯ ПІРОКСЕНОВИХ ПЛАГІОГНЕЙСІВ (ЕНДЕРБІТІВ) ПОБУЖЖЯ ТА ІЗОТОПНИЙ СКЛАД ГАФНІЮ В ЦИРКОНАХ

Викладено результати визначення хімічного та ізотопного складу стронцію і неодиму у пробах порід гранулітового комплексу Побужжя. Досліджено гіперстенові плагіогнейси (ендербіто-гнейси) і мафітові та ультрамафітові кристалосланці. Окрім того, наведено результати визначення ізотопного складу гафнію в цирконах з ендербіто-гнейсів. За первинним походженням зазначені породи належать до магматичних. Ендербіто-гнейси діоритового складу містять полігенний комплекс кристалів циркону, що формувались впродовж тривалого часу — від 3790 до 1855 млн рр. тому. Найдавніші циркони (віком понад 3600 млн рр.), вочевидь, кристалізувались з магматичного розплаву, в той час як молодші формувались під час неодноразових (3400, 3000, 2800, 2000 та близько 1800 млн рр. тому) проявів метаморфізму гранулітової та амфіболітової фацій. Одержані результати щодо геохімічних особливостей порід, ізотопного складу гафнію цирконів, а також стронцію та неодиму вказують на виникнення вихідних розплавів завдяки плавленню деплетованої мантії, яке відбувалось близько 3800 млн рр. тому. Можна стверджувати, що досліджувані породи не є продуктами перетворення давньої (давнішої за 3950 млн рр.) первісної земної кори незалежно від її згодного складу — мафітового чи кислого.

Вступ. Архейські, зокрема ранньоархейські, породи Побужжя, що належать у чинній Кореляційній хроностратиграфічній схемі раннього докембрію [4] до дністровсько-бузької та бузької серій і гайворонського комплексу, останнім часом активно датують із застосуванням локальних методів. Варто пригадати нещодавні роботи [13, 16], виконані із застосуванням методу лазерної абляції, або роботи [2, 8, 10], де застосовано метод мас-спектрометрії вторинних іонів. Отримані завдяки цим роботам геохронологічні результати дозволили значною мірою розширити і уточнити уявлення про час формування найдавніших порід Побужжя. Втім залишається невирішеним питання про походження цих порід.

Метою даної роботи є визначення походження асоціації найдавніших порід Побужжя із застосуванням методів ізотопної геохімії.

Геологічне положення. Автором досліджено геохімічні особливості та ізотопний склад стронцію та неодиму в трьох пробах, відібраних в

Одеському кар'єрі: гіперстенового плагіогнейсу (пр. 06-BG38), двопіроксенового кристалосланцю (пр. 06-BG36) та амфібол-двопіроксенового кристалосланцю (пр. 06-BG37). У першій з них також встановлено вік цирконів та ізотопний склад гафнію в них.

Одеський кар'єр знаходиться на правому березі р. Південний Буг, у 2 км на північ від с. Завалля. Проби відібрано у північно-західній частині кар'єру, біля північної його стінки (координати: 48,232184 пн. ш., 29,986914 сх. д.). Слід зазначити, що всі породи в цьому районі зазнали метаморфізму гранулітової фації, через що визначення їх первинної природи є вкрай ускладненим. У роботах [4, 12] породи віднесені до стратифікованого комплексу — тиврівської товщі дністровсько-бузької серії, а у роботі [5] — до інтрузивного гайворонського комплексу. Автори роботи [8] наголошують, що дотепер немає однозначного вирішення питання про первинну природу цих порід.

Гіперстенові плагіогнейси Одеського кар'єру є гнейсоподібними породами смугастої текстури з пластовою формою шарів, що бе-

руть участь у складчастості [5, 6]. У відслоненнях та кар'єрах, в тому числі й Одеському, спостерігається згідне перешарування гіперстенових плагіогнейсів з мафітовими та ультрамафітовими кристалосланцями (рис. 1).

Петрографія порід гнейсо-ендербітової товщі детально описана в працях [2, 5, 6, 8], тому ми не будемо повертатись до цього питання, зосередившись на конкретних зразках, досліджених автором. Зазначимо лише, що піроксенові плагіогнейси (ендербіто-гнейси) є породами неоднорідного складу і, можливо, формувались впродовж тривалого часу — від 3,65 до 3,28 млрд рр. [8].

Гіперстеновий плагіогнейс (пр. 06-*BG38*) — це порода, складена, об. %: плагіоклазом — 65, кварцом — 25 та гіперстеном — 7. У невеликій кількості присутні також калієвий польовий шпат, апатит та рудні мінерали.

Проба 06-*BG36* — ультрамафіт, складений, об. %: ортопіроксеном — 40, клінопіроксеном — 35 та амфіболом — 25. Світлі мінерали відсутні. Амфібол розвивається по більш раннім піроксенам.

Амфібол-піроксеновий кристалосланець (пр. 06-*BG37*) містить, об. %: плагіоклаз — до 40, клінопіроксен — 25, гіперстен — 5–10, амфібол — 15–25, біотит та кварц — по 5, рудні мінерали та апатит.

Методи досліджень. Зразок гіперстенового плагіогнейсу, з якого виділено циркони, був відносно малооб'ємним (близько 10 кг). Особливу увагу приділено гомогенності зразку і відсутності домішки меланократового матеріалу. Зразки ультрамафітів, що обговорюються в даній роботі, були стандартними (вагою близько 0,5 кг) і візуально однорідними.

Репрезентовані в даній роботі результати аналізування валових проб гірських порід виконано за допомогою методу *ICP-MS* у комерційній лабораторії фірми *Acme Analytical Laboratories Ltd.*, Ванкувер, Канада.

Аналіз ізотопного складу стронцію та неодиму виконано в лабораторії ізотопної геології при Швецькому природознавчому музеї, Стокгольм. Вміст самарію та неодиму досліджено із застосуванням методу ізотопного розведення з використанням змішаного ^{150}Nd - ^{147}Sm трасера. Проби самарію, неодиму та стронцію наносили на подвійні ренієві стрічки, вміст у формі іонів металу визначено за допомогою термо-іонізаційного мас-спектрометра *Triton*. Ізотопний склад стронцію та неодиму

вимірювали в мультидинамічному режимі, а самарію — у статичному. Ізотопний склад неодиму корегували на вплив трасера, інтерференцію із самарієм та фракціонування шляхом нормалізування до співвідношення $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,7219$. Інтерференцію із самарієм відстежено шляхом вимірювання 149-ї маси.

Початкове співвідношення $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ розраховували через вимірне співвідношення $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ і значення концентрацій рубідію та стронцію, що були отримані методом *ICP-MS*. Точність вимірювання вмісту рубідію та стронцію, за даними *Acme*, становить $\pm 5\%$ (2σ), що призводить до похибок у розрахунку співвідношення $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ на рівні $< 0,0005$ ($< \pm 0,065; 2\sigma$). Ізотопні співвідношення стронцію корегували на інтерференцію з рубідієм та нормалізували до співвідношення $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$.

Циркони, датовані U-Pb методом, перед виконанням аналізу досліджували під оптичним бінокляром та електронним мікроскопом *HITACHI S4300*, обладнаним катодолюмінесцентною приставкою. Даткування цирконів виконано за допомогою мас-спектрометра з високою роздільною здатністю на вторинних іонах *Cameca ims1270* в Швецькому природознавчому музеї, Стокгольм.

Ізотопний склад гафнію визначено в ізотопній лабораторії Бристольського університету (Великобританія) методом *ICP-MS* на мультиколекторному мас-спектрометрі *NEPTUNE*.

Геохімія порід. Результати дослідження хімічного складу порід наведено у табл. 1. За-

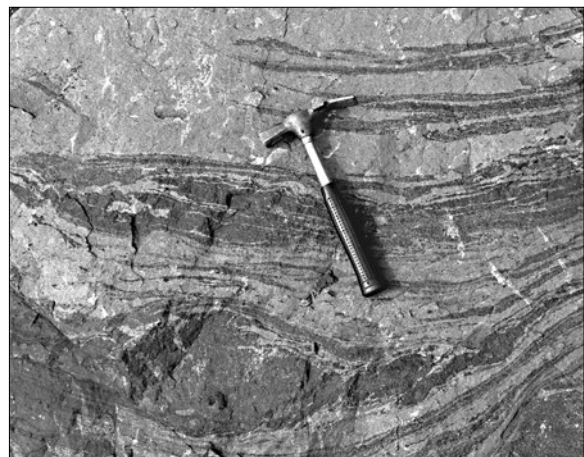


Рис. 1. Перешарування лейкократових (ендербіто-гнейси) та мафіт-ультрамафітових (кристалосланці) прошарків

Fig. 1. Alternation of leucocratic (enderbitic gneisses) and mafic and ultramafic (crystalline schists) beds

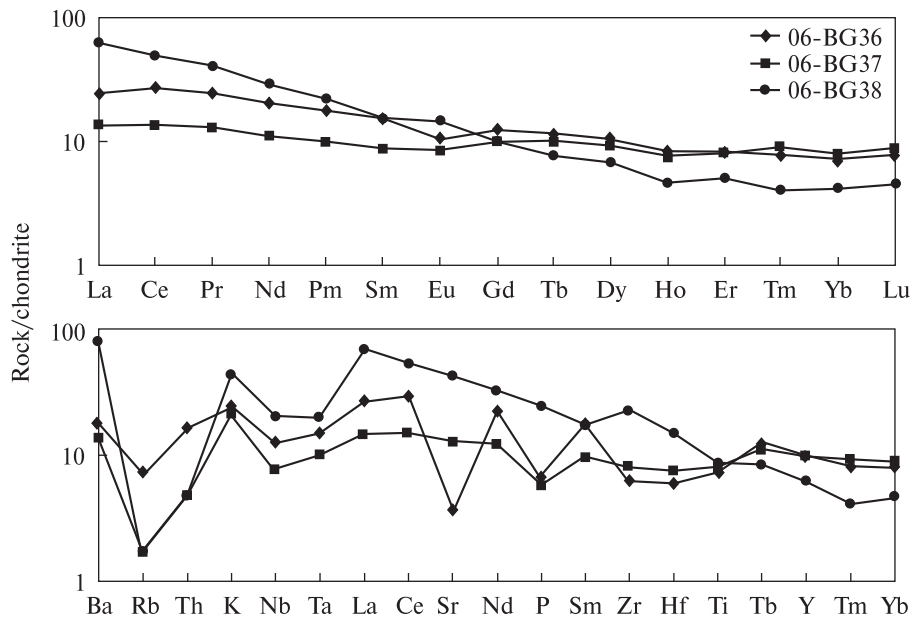


Рис. 2. Хондритнормований розподіл РЗЕ (угорі) та мікроелементів (унизу) в гіперстеневих плагіогнейсах (пр. 06-BG38), ультрамафітовому (пр. 06-BG36) та мафітовому (пр. 06-BG37) кристалосланцях

Fig. 2. Chondrite-normalized distribution of REE (top) and trace elements (bottom) in hypersthene plagioclase gneiss (sample 06-BG38), ultramafic (sample 06-BG36) and mafic (ample 06-BG37) crystalline schists

гальні особливості хімічного складу гранулітів Побужжя на широкому фактичному матеріалі розглянуто в монографіях [5, 6], тому ми не будемо зупинятись на цьому питанні. Зазначимо лише, що гіперстеневий плагіогнейс відповідає за хімічним складом діориту, ультрамафіт — пікриту, а кристалосланець — базальтоїду.

Особливості розподілу мікроелементів у досліджених породах дозволяють зробити певні висновки про їх походження. Перш за все зазначимо, що геохімічні особливості однозначно вказують на магматичний генезис цих порід.

Розглянемо спочатку хондритнормований розподіл рідкісноземельних елементів (РЗЕ) (рис. 2, a). Всі досліджені породи мають порівняно низький вміст суми РЗЕ (табл. 1). Ультрамафіт і мафітовий кристалосланець також характеризуються низьким рівнем фракціонування РЗЕ $((La/Yb)_N)$ становлять 3,5 та 1,7 відповідно). У гіперстеневому плагіогнейсі рівень фракціонування зростає — $(La/Yb)_N = 15,5$. Низький рівень фракціонування знаходить відображення у майже горизонтальному розподілі РЗЕ на хондритнормованій діаграмі. Вміст РЗЕ в мафітових породах становить 10–20 хондритових норм, що є типовим для магматичних порід океанічного дна.

Європієва аномалія у досліджених породах практично не проявлена.

Вельми специфічним є і хондритнормований розподіл мікроелементів (рис. 2, b). Всі три досліджені автором зразки мають чіткі негативні аномалії вмісту Rb та Th, що може бути пояснено виносом цих елементів під час гранулітового метаморфізму. Принагідно згадаємо, що жильні тіла калішпатизованих та пегматоїдних ендербітів, досліджені автором в кар'єрі м. Гайворон, характеризуються високим вмістом рубідію (45–212 г/т) та торію (58–120 г/т). Можливо, ці тіла являють собою канали міграції зазначених елементів під час гранулітового метаморфізму.

Наступною характерною рисою є помітний Nb-Ta мінімум, хоча і слабо проявлений у мафітових та ультрамафітових породах. Більш чітким він є в гіперстеневому плагіогнейсі. Мафітовий кристалосланець (пр. 06-BG37) має відносно сталий хондритнормований розподіл мікроелементів, розташованих справа від лантану (тобто більш когерентних), вміст яких становить близько 10 хондритових норм. Спостерігається лише незначна негативна аномалія вмісту фосфору. Ультрамафіт (пр. 06-BG36) характеризується подібним розподілом мікроелементів, але має негативні аномалії стронцію і фосфору. Гіперстеневий плагіо-

гнейс (пр. 06-BG38) має підвищений вміст найбільш некогерентних елементів, концентрації яких поволі зменшуються до більш когерентних. Вміст важких РЗЕ в цій породі нижчий, ніж у мафітах і ультрамафітах.

Вміст нікелю та хрому в досліджених породах варіює в широких межах. Зокрема, в мафітах концентрація нікелю становить від 60 до 130 г/т, а в гіперстенових плагіогнейсах — 23. Беручи до уваги пікритовий характер ультрамафіту пр. 06-BG36, вміст нікелю 130 г/т не є дуже високим. Те саме можна сказати і про вміст Cr₂O₃, який варіює від 0,003 % в гіперстеновому плагіогнейсі до 0,227 — в ультрамафіті.

Ізотопний склад стронцію та неодиму. Результати визначення ізотопного складу стронцію і неодиму у зазначених вище пробах, а також ізотопного складу неодиму в пробі двопіроксенового ендербіто-гнейсу, відібраного в Одеському кар'єрі, за [9], наведені в табл. 2.

Наразі дві проби репрезентують мафітові й ультрамафітові породи (06-BG36 та 06-BG37) і ще дві — ендербіто-гнейси (06-BG38 та 10/24). Як видно з табл. 2, досліджені породи характеризуються несталім ізотопним складом стронцію та неодиму. Амфібол-піроксеновий кристалосланець (і виділена з нього монофракція плагіоклазу) і гіперстеновий плагіогнейс мають доволі "примітивний" ізотопний склад стронцію (0,7012—0,7019), тоді як в ультрамафіті первинне значення співвідношення ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (0,7057) є дуже високим, особливо з огляду на згоадний вік цієї породи (3650 млн рр.). Ізотопний склад стронцію та неодиму корелюють між собою. Так, в зразку з найбільш "розвиненим" ізотопним складом стронцію виявлено низьку величину εNd₍₃₆₅₀₎ (-0,6). Найнижча величина εNd₍₃₆₅₀₎ встановлена в пр. 10/24 (ендербіто-гнейс, [9]), де ізотопний склад стронцію, на жаль, не був визначений.

Ще одна проба ендербіто-гнейсу, відібрана в кар'єрі Козачий Яр, досліджена О.В. Бібіковою зі співавторами [2]. Величина εNd₍₃₆₅₀₎ розрахована для цієї проби, становить 0,4.

Опис цирконів. Циркони, виділені з гіперстенового плагіогнейсу (ендербіто-гнейсу, пр. 06-BG38), доволі різноманітні за своїм зовнішнім виглядом та внутрішньою будовою. В подальшому описі віком цирконів вважаємо значення, розраховане за співвідношенням ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb, отриманим для ядерних ділянок кристалів.

Таблиця 1. Хімічний склад піроксенових плагіогнейсів та мафітових і ультрамафітових кристалосланців Одеського кар'єру, за даними ICP-MS

Table 1. Chemical composition of pyroxene plagioclase gneiss, mafic and ultramafic crystalline schists of the Odesa quarry, accordingly to ICP-MS data

Компонент	06-BG36	06-BG37	06-BG38
	%		
SiO ₂	47,47	9,08	62,75
TiO ₂	0,74	0,83	0,88
Al ₂ O ₃	5,78	14,71	16,3
Fe ₂ O ₃	13,70	13,38	7,14
MnO	0,22	0,20	0,08
MgO	15,91	7,22	2,12
CaO	13,10	10,71	5,15
Na ₂ O	0,89	3,28	4,49
K ₂ O	0,36	0,31	0,63
P ₂ O ₅	0,07	0,06	0,26
Cr ₂ O ₃	0,227	0,032	0,003
В. п. п.	1,5	0,2	0,1
C _{заг}	0,11	0,07	0,07
S _{заг}	0,01	0,06	0,07
Сума	100,2	100,03	99,9
	г/т		
Ba	125	95	562
Co	84	52	20
Cs	0,1	<0,1	<0,1
Ga	11	16	20
Hf	1	2	3
Nb	4	3	7
Rb	2,5	0,6	0,6
Sr	42,6	153,4	504,6
Ta	0,3	0,2	0,4
Th	0,7	0,2	0,2
U	0,1	<0,1	0,1
V	227	285	121
W	0,2	0,2	0,2
Zr	42	55	157
Y	19,8	19,6	12,4
La	8,9	4,9	23,2
Ce	25,5	13,0	46,5
Pr	3,38	1,76	5,43
Nd	14,3	7,7	20,7
Sm	3,5	2,0	3,5
Eu	0,89	0,73	1,25
Gd	3,71	3,03	3,03
Tb	0,66	0,58	0,44
Dy	3,95	3,44	2,54
Ho	0,68	0,64	0,38
Er	2,03	1,98	1,25
Tm	0,27	0,31	0,14
Yb	1,74	1,94	1,01
Lu	0,29	0,33	0,17
Сума РЗЕ (La/Yb) _N	69,8	42,3	109,5
Mo	0,2	0,2	0,4
Cu	19	38	49
Pb	0,6	1,2	0,8
Zn	18	24	19
Ni	127	59	23
Sc	36	38	10

Циркони віком від 1855 до 2276 млн рр. зазвичай ізометричні або слабовидовжені, незональні або слабозональні, безбарвні, прозорі, характеризуються низьким вмістом торію та урану.

Циркони віком від 2389 до 2624 млн рр. напівпрозорі, колір їх від сірого до бурого та коричневого, переважно призматичні. Вміст торію та урану варіює в значних межах — від одиниць до декількох сотень грамів на тонну. Кристали цієї вікової групи незональні або мають ядро, оточене широкою облямівкою.

Циркони віком від 2631 до 2641 млн рр. переважно ізометричні, незональні, прозорі та безбарвні, мають низький до дуже низького вміст торію та урану.

Забарвлення цирконів віком 2741—2888 млн рр. різної інтенсивності в бурих тонах, від майже безбарвного до практично чорного. Переважно вони напівпрозорі, призматичні, ізометричні кристали втім також не рідкісні. У них наявні ядра та облямівки. Вміст торію та урану зазвичай помірний (десятки до перших сотень грамів на тонну). Три кристали мають високий (825 г/т) до дуже високого (2865 г/т) вміст урану і забарвлені в темні відтінки коричневого кольору (до чорного).

Циркони віком 2939—2995 млн рр. переважно безбарвні, прозорі, ізометричні, мають зональну будову (ядро та облямівка) і характеризуються помірним вмістом торію та урану.

Циркони віком 3005—3492 млн рр. дуже різноманітні за зовнішнім виглядом. Зазвичай вони напівпрозорі, забарвлені у бурих або сірих тонах. Також трапляються рожеві та безбарвні прозорі кристали. Форма їх від ізометричної до призматичної. Причому не домінує жоден з різновидів. Внутрішня будова характеризується зональністю, проявленою в наявності ядра та потужної оболонки, однак є кристали однорідні незональні. В кристалах віком близько 3300 млн рр. іноді відзначаються концентрично-зональні ядра. Вміст торію та урану варіює в дуже широких межах, але зазвичай становить перші сотні грамів на тонну.

Нарешті, найдавніші із досліджених автором кристалів циркону, вік яких перевищує 3500 млн рр., зазвичай безбарвні до рожевих, прозорі до напівпрозорих, переважно призматичні. Вміст торію та урану помірний (перші десятки грамів на тонну). Кристали характеризуються чіткою зональністю, при цьому ядра нерідко концентрично-зональні.

U-Pb ізотопний вік. Ізотопний вік цирконів з порід, розкритих кар'єрами Одеський та Козачий Яр, детально описано в роботах [2, 8, 24]. У тому числі в роботі [2] наведено результати U-Pb ізотопного датування цирконів з проби гіперстенового плагіогнейсу (06-BG38), детально дослідженої автором.

На загал, циркони з плагіогнейсів (ендербіто-гнейсів) Одеського кар'єру широко варію-

Таблиця 2. Ізотопний склад стронцію і неодиму в породах Одеського кар'єру

Table 2. Sr and Nd isotope composition in the rocks of Odesa quarry

Номер проби	Вміст, г/т		Ізотопні співвідношення				Вміст, г/т	
	Rb	Sr	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(3650)}$	$\epsilon\text{Sr}_{(3650)}$	Sm	Nd
06-BG36	2,5	42,6	0,1699	$0,714724 \pm 12$	0,70569	78	3,39	13,33
06-BG37	0,6	153,4	0,0113	$0,701821 \pm 14$	0,70122	15	2,10	7,21
06-BG37pl	—	—	—	$0,701692 \pm 9$	0,70169	21	—	—
06-BG38	0,6	504,6	0,0034	$0,702099 \pm 20$	0,70192	25	3,29	18,94
10/24	—	—	—	—	—	—	3,23	16,75

Номер проби	Ізотопні співвідношення				Моделльний вік, млн рр.	
	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{(3650)}$	$\epsilon\text{Nd}_{(3650)}$	T_{CHUR}	T_{dm}
06-BG36	0,1539	$0,511575 \pm 4$	0,507857	-0,6	3760	3950
06-BG37	0,1759	$0,512219 \pm 5$	0,507969	1,6	3060	3660
06-BG37pl	—	—	—	—	—	—
06-BG38	0,1050	$0,510463 \pm 8$	0,507929	0,8	3585	3720
10/24	0,1166	$0,510613 \pm 9$	0,507797	-1,8	3820	3950

Примітка. Пр. 10/24 — двопіроксеновий ендербіто-гнейс, за [8].

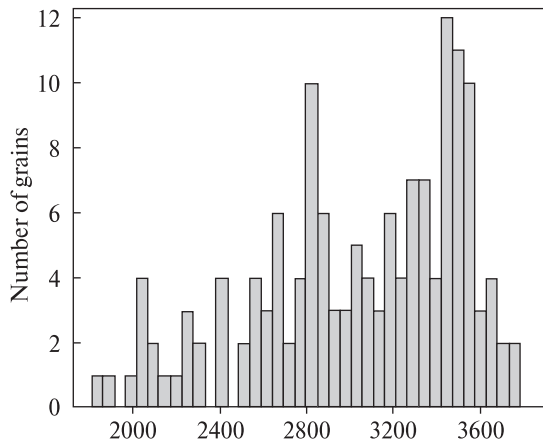


Рис. 3. Віковий розподіл кристалів циркону з ендербіто-гнейсів, розкритих Одеським кар'єром

Fig. 3. Age distribution of zircons from the enderbitic gneisses revealed by the Odesa quarry

ють за віком (мається на увазі вік ядерних ділянок кристалів): найдавніший з них має $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ вік в 3768 ± 6 , а наймолодший — 1855 ± 26 млн рр. Найпоширенішими є давні циркони, тенденція ж полягає в тому, що чим молодші кристали, тим їх менше (рис. 3). Виділяються чіткі піки в розподілі кристалів за віком — 3400–3600, 2800–2900 та 2000–2100 млн рр. Втім слід зазначити, що циркони з конкордантними значеннями ізоотопного віку спостерігаються або в інтервалі >3400 млн рр. (всі значення або конкордантні, або близькі до них), в інтервалі 2600–2800 млн рр. (переважна більшість значень або конкордантні, або близькі до них) та в інтервалі 1850–2100 млн рр. (всі значення конкордантні). Поодинокі конкордантні значення встановлено також близько 2800 та 3000 млн рр. У всіх інших вікових діапазонах циркони значною мірою дискордантні. На U-Pb діаграмі з конкордією (рис. 4) показано, що більшість дискордантних цирконів розташовується поблизу від хорди, що поєднує точки віком 3600 та 2000 млн рр. Отже, ці зерна циркону можуть являти собою кристали віком близько 3600 млн рр., що частково втратили свинець внаслідок метаморфічної події 2000 млн рр. тому.

Ізотопний склад гафнію. Автором було виконано 60 визначень ізоотопного складу гафнію в цирконах, виділених з проби гіперстененового плагіогнейсу (ендербіто-гнейсу, пр. 06-BG38). Визначення ізоотопного складу гафнію проведено по тих саме зонах кристалів, що й U-Pb ізоотопне датування методом мас-спектрометрії

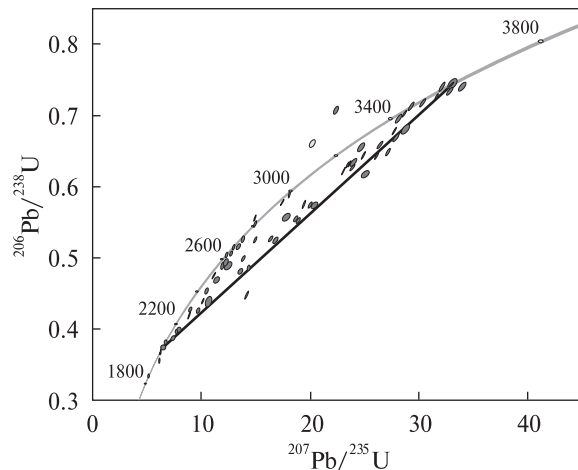


Рис. 4. U-Pb з конкордією діаграма для кристалів циркону з гіперстененових плагіогнейсів (пр. 06-BG38). Показана хорда, що поєднує точки значень віку 3600 та 2000 млн рр

Fig. 4. U-Pb plot for zircons separated from the hypersthene plagioclase gneiss (sample 06-BG38). The chord that connects 3600 and 2000 Ma points is shown

вторинних іонів. На жаль, визначення ізоотопного складу гафнію проводилось раніше, ніж U-Pb датування. Наслідком застосування лазера для ізоотопного аналізу є великі (розміром до 60–70 мк) кратери на поверхні кристалів, що унеможливує виконання датування методом мас-спектрометрії вторинних іонів у тій саме точці.

Визначення ізоотопного складу гафнію за допомогою методу лазерної абляції супроводжувалось одночасним визначенням ізоотопного співвідношення $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, за яким також проводили оцінку віку циркону. У більшості випадків значення ізоотопного віку, отримані методами лазерної абляції та мас-спектрометрії вторинних іонів, збігаються в межах аналітичної похибки, хоча в поодиноких випадках розбіжність сягала 400 млн рр. При цьому $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ значення, отримані методом лазерної абляції, зазвичай більш давні, ніж отримані методом мас-спектрометрії вторинних іонів. Автор пов'язує це з неможливістю врахувати внесок звичайного свинцю за допомогою "скороченого" ізоотопного аналізу, коли визначається лише співвідношення $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. На жаль, до цього часу не існує можливості проводити одночасний ізоотопний аналіз гафнію та визначення "повного" ізоотопного віку по одних і тих самих порціях речовини. Всі відомі методи (навіть коли визначення ізоотопного складу гафнію методом лазерної абляції виконують безпосередньо "поверх" кратерів, от-

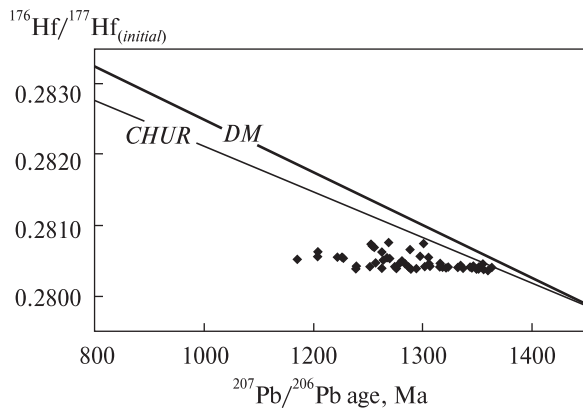


Рис. 5. Діаграма залежності початкового співвідношення $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ в цирконах від їхнього віку

Fig. 5. Plot of initial $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ in zircons vs. age

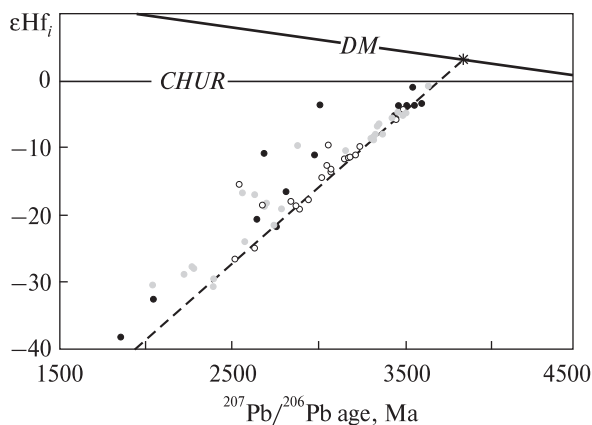


Рис. 6. Залежність між значеннями ϵHf цирконів та їхнього віку. Чорним кольором показано конкордантні циркони (ступінь дискордантності <2 %), сірим — субконкордантні (ступінь дискордантності від 2 до 8 %), незаповненими символами — дискордантні. Пунктирна лінія відповідає еволюції ϵHf за умови, що співвідношення $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0$

Fig. 6. Plot of ϵHf in zircons vs age. Black dots indicate concordant zircons (<2 % of discordance), grey dots correspond to sub-concordant zircons (2 to 8 % of discordance), while empty dots belong to discordant grains. Dotted line correspond to the ϵHf evolution at $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0$

риманих під час визначення ізоотопного віку методом мас-спектрометрії вторинних іонів) не дають повної гарантії того, що ізоотопний склад гафнію вимірної порції речовини збігається з ізоотопним складом гафнію тієї порції речовини, для якої було отримано ізоотопний вік. Автор вважає за доцільне використовувати значення, отримане в результаті "повного" ізоотопного аналізу методом мас-спектрометрії вторинних іонів, оскільки він дає можливість оцінити дискордантність отриманих результатів та врахувати внесок звичайного свинцю.

Тому у всіх випадках для розрахунку первинного співвідношення $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ використано вік, отриманий методом мас-спектрометрії вторинних іонів. Для більшості кристалів циркону в даній роботі це непринципово, оскільки за дуже низького значення співвідношення $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ ізоотопний склад гафнію практично не змінюється з віком.

Результати визначення ізоотопного складу гафнію наведені у табл. 3 та на рис. 5. Як видно з цих даних, ізоотопний склад гафнію ($^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$), перерахований на час кристалізації циркону, варіює від 0,280746 до 0,280408, хоча для переважної більшості кристалів лежить у вузькому інтервалі — від 0,2804 до 0,2805. Таким чином, ізоотопний склад гафнію переважно є сталим незалежно від віку. Якщо перерахувати початковий ізоотопний склад гафнію на величину ϵHf (рис. 6), то виявляється, що ця величина варіює від -1,2 в найдавніших кристалах до -38,4 — в наймолодших. При цьому в більшості кристалів варіації відбуваються вздовж лінії, яка відповідає співвідношенню $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0$, отже, ізоотопний склад гафнію в них лишається сталим незалежно від віку кристалів.

Втім деякі з цих кристалів суттєво відхиляються від лінії з $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0$. Такі циркони мають вік в інтервалі 2500—3100 (рис. 6).

Обговорення. Отримані геохронологічні, геохімічні та ізоотопно-геохімічні дані щодо порід грануліто-гнейсового комплексу Побужжя дозволяють зробити деякі припущення стосовно їхнього генезису та подальшої еволюції.

Еволюція ізоотопного складу гафнію. Спочатку пояснимо залежності ізоотопного складу гафнію в цирконах з гіперстенових плагіогнейсів від їхнього віку. Автор виходить з думки, що сталий ізоотопний склад у переважній більшості досліджених кристалів циркону незалежно від їхнього віку (рис. 6) не може бути простим співпадінням. Це явище можна пояснити таким чином: всі ці циркони кристалізувались понад 3600 млн рр. тому безпосередньо з магматичного розплаву і набули початкового співвідношення $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} \sim 0,2804$ ($\epsilon\text{Hf} \sim -1$), що відповідало такому в розплаві. Пізніше ізоотопний склад гафнію в цих цирконах практично не еволюціонував через дуже низький вміст материнського ізоотопу ^{176}Lu (середнє співвідношення $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ становить лише 0,00065). Втім під час метаморфічних подій U-Pb "годинник" у деяких кристалах пере-

Таблиця 3. Ізотопний склад гафнію в цирконах з гіперстенового плагіогнейсу, пр. 06-ВГ38
 Table 3. Hf isotope composition in zircons from the hypersthene plagioclase gneiss, sample 06-ВГ38

Номер аналізу	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} \pm 1\sigma$ вік, млн рр.	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} \pm 1\sigma$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_T$	εHf_T	$\pm 2\sigma$
1	3440 ± 8	0,00032	0,00879	0,280435 ± 11	0,280414	-5,6	0,8
2	2631 ± 28	0,00013	0,00374	0,280620 ± 12	0,280614	-17,3	0,9
3	2276 ± 30	0,00024	0,00703	0,280547 ± 12	0,280537	-28,2	0,8
4	3507 ± 5	0,00065	0,01722	0,280453 ± 10	0,280409	-4,2	0,7
5	3173 ± 7	0,00074	0,02271	0,280457 ± 18	0,280412	-11,9	1,3
6	2695 ± 36	0,00044	0,01306	0,280557 ± 13	0,280534	-18,7	0,9
7	3325 ± 10	0,00025	0,00657	0,280426 ± 15	0,280410	-8,4	1,1
8	2270 ± 35	0,00022	0,00605	0,280555 ± 15	0,280546	-28,0	1,1
9	2839 ± 10	0,00013	0,00351	0,280456 ± 12	0,280449	-18,4	0,9
10	3156 ± 5	0,00033	0,00915	0,280473 ± 14	0,280453	-10,8	1,0
11	3633 ± 8	0,00050	0,01380	0,280442 ± 9	0,280408	-1,2	0,6
12	2625 ± 34	0,00059	0,01610	0,280426 ± 11	0,280396	-25,2	0,8
13	3444 ± 15	0,00080	0,02246	0,280443 ± 14	0,280390	-6,3	1,0
14	2687 ± 12	0,00030	0,00859	0,280542 ± 11	0,280527	-19,1	0,8
15	2753 ± 11	0,00041	0,01200	0,280422 ± 16	0,280400	-22,1	1,2
16	2042 ± 32	0,00030	0,00799	0,280569 ± 18	0,280558	-32,8	1,3
17	3020 ± 9	0,00083	0,02230	0,280478 ± 16	0,280429	-14,8	1,1
18	3069 ± 21	0,00131	0,03913	0,280497 ± 14	0,280420	-14,0	1,0
19	3594 ± 6	0,00052	0,01548	0,280395 ± 13	0,280359	-3,9	1,0
20	1855 ± 26	0,00024	0,00713	0,280530 ± 9	0,280522	-38,4	0,7
21	2637 ± 16	0,00025	0,00705	0,280522 ± 9	0,280509	-20,9	0,6
22	3506 ± 10	0,00100	0,02754	0,280446 ± 17	0,280379	-5,3	1,2
23	2684 ± 12	0,00029	0,00841	0,280767 ± 11	0,280752	-11,2	0,8
24	2939 ± 13	0,00070	0,02041	0,280433 ± 12	0,280394	-18,0	0,9
25	3210 ± 7	0,00137	0,03468	0,280482 ± 17	0,280398	-11,5	1,2
26	3235 ± 16	0,00024	0,00657	0,280430 ± 14	0,280415	-10,3	1,0
27	3071 ± 12	0,00003	0,00120	0,280433 ± 8	0,280431	-13,6	0,6
28	2570 ± 5	0,00061	0,01693	0,280485 ± 12	0,280454	-24,4	0,9
29	3546 ± 6	0,00017	0,00494	0,280470 ± 13	0,280458	-1,5	0,9
30	2741 ± 15	0,00067	0,01924	0,280447 ± 13	0,280412	-21,9	1,0
31	2812 ± 5	0,00088	0,02397	0,280554 ± 16	0,280507	-16,9	1,2
32	2394 ± 6	0,00054	0,01266	0,280441 ± 7	0,280416	-29,8	0,5
33	3368 ± 3	0,00116	0,03343	0,280459 ± 12	0,280384	-8,3	0,9
34	3343 ± 3	0,00124	0,03732	0,280513 ± 14	0,280433	-7,2	1,0
35	2672 ± 5	0,00062	0,01645	0,280575 ± 17	0,280543	-18,9	1,2
36	2888 ± 9	0,00127	0,03799	0,280456 ± 10	0,280386	-19,5	0,7
37	3005 ± 5	0,00094	0,02700	0,280800 ± 16	0,280746	-3,9	1,2
38	3179 ± 8	0,00061	0,01654	0,280446 ± 11	0,280409	-11,8	0,8
39	3307 ± 5	0,00085	0,02180	0,280458 ± 14	0,280403	-9,1	1,0
40	2536 ± 6	0,00104	0,02924	0,280774 ± 12	0,280723	-15,6	0,8
41	3051 ± 6	0,00050	0,01274	0,280486 ± 8	0,280457	-13,1	0,6
42	3054 ± 9	0,00009	0,00290	0,280552 ± 8	0,280547	-9,9	0,6
43	2517 ± 19	0,00108	0,02869	0,280472 ± 12	0,280420	-26,8	0,9
44	3461 ± 5	0,00049	0,01261	0,280469 ± 9	0,280436	-4,3	0,6
45	2880 ± 6	0,00028	0,00702	0,280672 ± 11	0,280657	-10,0	0,8
46	3491 ± 6	0,00039	0,01167	0,280423 ± 9	0,280397	-5,0	0,6
47	2389 ± 7	0,00030	0,00861	0,280402 ± 8	0,280389	-30,9	0,6
48	2038 ± 18	0,00017	0,00489	0,280629 ± 9	0,280623	-30,6	0,7
49	3151 ± 9	0,00044	0,01192	0,280447 ± 10	0,280420	-12,1	0,7
50	3553 ± 2	0,00187	0,05374	0,280505 ± 18	0,280376	-4,2	1,3
51	3486 ± 7	0,00064	0,01909	0,280423 ± 12	0,280380	-5,7	0,9
52	3457 ± 2	0,00161	0,04530	0,280522 ± 15	0,280414	-5,1	1,1
53	3428 ± 6	0,00021	0,00572	0,280422 ± 12	0,280408	-6,0	0,8
54	2560 ± 5	0,00048	0,01141	0,280694 ± 9	0,280671	-16,9	0,7
55	2868 ± 14	0,00066	0,01792	0,280448 ± 14	0,280411	-19,0	1,0
56	2784 ± 4	0,00043	0,01187	0,280476 ± 11	0,280453	-19,5	0,8
57	3346 ± 5	0,00250	0,06510	0,280600 ± 26	0,280439	-6,9	1,9
58	3317 ± 3	0,00152	0,03936	0,280490 ± 18	0,280393	-9,2	1,4
59	2978 ± 4	0,00127	0,03237	0,280627 ± 19	0,280555	-11,4	1,4
60	2581 ± 23	0,00035	0,01030	0,280562 ± 11	0,280545	-20,9	0,8

встановлювався внаслідок повної або часткової втрати радіогенного свинцю. На U-Pb діаграмі з конкордією (рис. 4) такі циркони переважно дискордантні. Таким чином, значення віку кристалів виявляють "розпорошеними" між часом кристалізації та часом метаморфізму, а ізотопний склад гафнію при цьому лишається сталим. Слід зазначити, що гафній у кристалічній ґратці циркону ізоморфно заміщує цирконій і, отже, є дуже стійким до перетворень. Зокрема, дослідження, проведені [26], показали, що циркони з архейських порід мають однаковий ізотопний склад гафнію незалежно від ступеня дискордантності (і ступеня порушення U-Pb системи). Тобто припущення про те, що метаморфічні події призводили до "перевстановлення" U-Pb системи, але при цьому не порушували ізотопний склад гафнію, видається цілком справедливим.

Втім, як зазначено вище, не всі кристали розташовуються на лінії, що відповідає $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0$. Частина їх знаходиться вище від неї, особливо в інтервалі 2500–3000 млн рр. При цьому більшість із них є або конкордантними, або близькими до таких. Зокрема, два конкордантні кристали циркону віком 3000 млн рр. розташовуються значно вище зазначеної лінії, а подібні за віком дискордантні кристали потрапляють на лінію з $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0$. На думку автора, такі кристали циркону є новоутвореними — вони кристалізувались у ході процесів метаморфізму, що супроводжувались деяким привнесенням речовини. Ці кристали мають більше значення співвідношення $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$, а, отже, вище ϵHf , що свідчить про привнесення ювенільної речовини або, принаймні, речовини, яка не так давно відокремилась від мантії джерела. Таким чином, ізотопний склад гафнію в метаморфогенних цирконах свідчить про значне привнесення речовини в ході метаморфізму. Якби новоутворені циркони формувались лише завдяки розчиненню і перевідкладенню наявних цирконів, то ізотопний склад гафнію в них був би однаковим.

Повернемось до найдавніших з досліджених цирконів. Циркони віком близько 3600–3630 млн рр. мають $\epsilon\text{Hf} \sim -1 \dots -4$, отже, ізотопний склад в них наближується до такого в універсальному хондритовому резервуарі (CHUR). Відтак, джерелом первинної речовини для досліджуваних гіперстеневих плагіогнейсів була не деплетована мантія, а вельми

молода на той момент корова речовина. Проте автор не вивчав циркони, вік яких вищий від 3630 млн рр. Як вказано вище, ендербітогнейси кар'єрів Одеський та Козачий Яр містять і значно давніші циркони віком до 3790 млн рр. Якщо ізотопний склад гафнію в них знаходиться на тій самій лінії з $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} = 0$ (що є найбільш ймовірним), то для віку 3790 млн рр. ми отримуємо $\epsilon\text{Hf} = 2,4$, що дуже близько до величини, притаманній деплетованій мантії на той час. Якщо ми звернемось до ізотопного складу неодиму в породах, що розкриваються обома кар'єрами, то впевнимось, що в цілому він варіює близько значення $\epsilon\text{Nd}_{3650} = 0$, тобто біля ізотопного складу неодиму в CHUR. Якщо перерахувати ізотопний склад неодиму на вік в 3790 млн рр., також отримуємо значення, властиві деплетованій мантії на той час. Не маючи однозначного рішення щодо віку кристалізації вихідних порід, отримуємо початковий ізотопний склад гафнію в цирконах і неодиму у валових пробах порід, що варіює від CHUR (фактично — недеплетованої мантії) до деплетованої мантії.

Значення неодимового модельного віку, отримані за моделлю деплетованої мантії, варіюють від 3660 до 3950 млн рр. (табл. 2), тобто відокремлення корової речовини від деплетованої мантії сталося не раніше, ніж 3950 млн рр. тому.

Для ізотопного складу гафнію в цирконах значення модельного віку розраховуються дещо інакше, ніж неодиму для валових проб порід. Вважають, що ізотопний склад гафнію в цирконі в момент його кристалізації з магматичного розплаву точно відповідає ізотопному складу гафнію в розплаві. Але оскільки співвідношення $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$ в цирконі докорінно відрізняється від такого в розплаві та його попереднику (породи — джерелі магматичного розплаву), то розглядають таку модель: ізотопний склад гафнію в цирконі вважається кінцевим етапом еволюції ізотопного складу цього елемента в розплаві та його джерелі. Циркон "консервує" цей ізотопний склад. Далі вважається, що вся речовина в решті-решт походить з деплетованої мантії. Найпростіші (одноактні) моделі передбачають, що циркон кристалізувався або з кислій речовини, що мала $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} \sim 0,010$ і походила безпосередньо з деплетованої мантії, або з кислій речовини, яка виплавилась з породи основного складу безпосередньо перед моментом

кристалізації циркону, тож ізотопний склад гафнію не встиг сильно змінитись під час знаходження в кислому розплаві. Ця основна порода також відокремилась від деплетованої мантії, але ізотопний склад гафнію розвивався в ній згідно з $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} \sim 0,022$. Можливі також проміжні (багатоактні) варіанти, коли кислий розплав виплавився із попередника основного складу не безпосередньо перед кристалізацією циркону, а значно раніше й ізотопний склад гафнію, перед тим як цей елемент був "законсервований" у цирконі, спочатку розвивався згідно з $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} \sim 0,022$, а пізніше — з $^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf} \sim 0,010$. Але модельний вік для багатоактних моделей опиняється в проміжку, обмеженому значеннями модельного віку за "кислою" та "основною" одноактними моделями.

Будемо вважати, що ізотопний склад гафнію в найдавнішому цирконі (3633 млн рр., $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf} = 0,280442$) відповідає такому, що існував у магматичному розплаві, з якого цей циркон кристалізувався. Тоді застосування одноактних "кислої" та "основної" моделей вказує на такі значення: 3910 та 4115 млн рр. відповідно.

Вік кристалізації та метаморфічних подій. Як видно із наведених вище даних, циркони з ендербіто-гнейсів Побужжя характеризуються великим діапазоном значень віку, який охоплює майже 2 млрд рр. Виникає закономірне питання: яке з цих значень відповідає часу кристалізації вихідних порід? І чи взагалі відповідає якесь з них часу прояву реальної магматичної події?

Якщо ми погоджуємося з теорією щодо магматичного походження вихідної породи, то, очевидно, найдавніше з отриманих значень відповідає часу її кристалізації, а молодші — часу прояву метаморфічних подій. Втім і тут можливі певні труднощі — магматичні породи можуть містити давніші кристали, захоплені з вмісних порід або джерел магнегенерції. На жаль, не існує жодного критерію, за допомогою якого можна було б однозначно встановити походження кристалів циркону. Найчастіше як такі критерії використовують морфологію та анатомію кристалів, їх зовнішній вигляд і геохімічні особливості, в першу чергу Th/U співвідношення. Як показано вище, циркони з гіперстенових плагіогнейсів доволі різноманітні за зовнішнім виглядом та морфологією; лише поодинокі можуть бути визначені як типові циркони гранулітової фа-

ції метаморфізму. Так само широко варіює значення співвідношення Th/U — від 0,02 до 3,26, при цьому лише для 10 % кристалів становить $< 0,1$, що є типовим для цирконів, утворених під час гранулітового метаморфізму. Ніякої залежності між віком цирконів та значенням Th/U співвідношення не виявлено.

Ознакою цирконів магматичного генезису вважають наявність чіткої ритмічної концентричної зональності. Серед досліджених автором кристалів ознаки магматичної зональності мають кристали віком понад 3600 млн рр. та деякі з кристалів віком 3000 млн рр. На думку автора, кристалізація вихідної для ендербіто-гнейсів магматичної породи відбувалась не пізніше 3600 млн рр., а, можливо, навіть і значно раніше — близько 3790 млн рр. тому. Геохімічні дані (див. нижче) вказують на походження вихідних порід саме з деплетованої мантії, а ізотопний склад гафнію та неодиму набуває мантійних характеристик саме за умови більш давнього віку.

Розподіл значень віку кристалів циркону дозволяє припустити наявність принаймні трьох значних метаморфічних подій — близько 3400, 2800 та 2000 млн рр. тому, а також двох менш значних подій — 3000 та близько 1800 млн рр. тому.

На метаморфічні події в умовах гранулітової фації 3,2–3,1 млрд рр. тому вказували автори робіт [6, 7], а ще на одну — близько 2,8 млрд рр. тому — О.В. Бібікова [1]. Вірогідно, що подія віком 3,2–3,1 млрд рр., визначена з невеликою точністю по мультисерпентинних наважках, може являти собою "суміш" принаймні двох метаморфічних подій.

Подія 1800 млн рр. Наймолодший з кристалів, виявлених у гіперстеновому гнейсі (пр. 06-BG38), має вік в 1855 ± 26 млн рр., значно менше, ніж здогадний вік гранулітового метаморфізму. Цікаво, що це значення відповідає віку метаморфогенних монацитів ($1857,5 \pm 1,1$ млн рр.), виділених із кварцитів кошаро-олександрівської світи бузької серії [12].

Останнім часом, із застосуванням методів локальної геохронології, коли визначення U-Pb ізотопного віку виконується по окремих ділянках кристалів циркону, з'являється все більше і більше відомостей про важливість геологічної події віком близько 1800 млн рр. Зокрема, на даний момент відомо вже декілька магматичних подій, що припадають на цей вік. Серед них, зокрема, формування "давніх анорто-

зитів" [3, 20] та найдавніших гранітоїдів [18] Коростенського плутону, долеритових дайок та розшарованих габроїдних інтрузивів Північно-Західного району Українського щита (УЩ) [17, 22], деяких з долеритових дайок коростенського комплексу [19]. Окрім того, циркони такого віку виявляють у найрізноманітніших метаморфогенних та ультраметаморфогенних утвореннях. Можна вказати на групу цирконів віком 1779 ± 10 млн рр., виділених з амфіболітів новокириворізької світи [11], а також циркони віком 1747 ± 68 млн рр., що трапляються в мігматитах с. Олександрівка та віком $1792,5 \pm 8,5$ млн рр., виявлені в гнейсах тетерівської серії.

Цей етап розвитку УЩ співпадає з колізією двох сегментів Східно-Європейської платформи — Сарматського (поєднаного вже на той час з Волго-Уральським) та Фенноскандинавського [23, 29]. Вочевидь, процеси, пов'язані з колізією (власне зіткнення або "причленування" двох сегментів, післяколізійне розтягнення, спричинене ротацією Сарматії) призводили до дестабілізації літосфери, декомпресійного плавлення, утворення мантіїних розплавів, а також до помірного метаморфізму і метасоматозу, наслідки якого фіксуються у вигляді поодиноких кристалів циркону в різноманітних породах.

Цей етап розвитку УЩ ще значною мірою недооцінений геологами України. Зокрема, численні та різноманітні за складом (у тому числі кімберлітові) дайки Кіровоградського блоку також, вочевидь, формувались в цей час. Те саме можна сказати і про інтрузиви городницького комплексу, розповсюджені на північному заході УЩ. Хоча дані щодо ізотопного віку цирконів та амфіболів з порід городницького комплексу вказують на їх більш давній вік [14, 15], на думку автора, циркони є захопленими або з вмісних порід, або з порід нижньої кори. На підтвердження цього можна навести такі аргументи. 1. Не зважаючи на те, що породи, якими складені інтрузиви городницького комплексу, доволі широко варіюють за складом, вони, без сумніву, належать до однієї формації, що утворювалась в ході однієї магматичної події. Водночас циркони з цих порід широко варіюють за віком. Такі варіації простежуються як між окремими масивами, так і навіть всередині масивів.

2. Вік, отриманий по цирконах з окремих масивів, нерідко виявляється більш давнім,

ніж вік порід, що їх вміщують, або співпадає з ним.

3. Якщо вважати віком формування порід городницького комплексу 2100—2000 млн рр., то дуже важко пояснити їх походження, оскільки на цьому етапі розвитку цієї території відбувались потужні орогенні процеси, супроводжувані гранітоутворенням, метаморфізмом та деформаціями. Для цих процесів не характерне формування глибинних мантіїних порід, якими, без сумніву, є породи городницького комплексу.

4. Породи городницького комплексу не несуть жодних ознак метаморфізму, деформацій або ж гранітизації, які мали б спостерігатись з огляду на давній вік цирконів. Навпаки, вони самі суттєво змінюють гранітоїди, що їх вміщують.

5. Геохімічні та ізотопні дані свідчать про спорідненість лужно-ультраосновних порід городницького комплексу (Північно-Західний район УЩ) з нікеленосними долеритовими дайками та розшарованими інтрузивами, розвиненими в цьому ж районі.

Первинне походження порід. Питання первинного походження порід, що нині утворюють ендербіто-гнейсову товщу, є складним і досі не має однозначної відповіді. Як зазначають автори роботи [8], одні дослідники вважають ці породи вулканогенно-осадковими утвореннями, а інші — продуктами перетворення первинної кори. У роботі [24] стверджується, що ендербіто-гнейси є первинно-плутонічними утвореннями. Як головне свідчення на цю користь вказується морфологія кристалів циркону.

Всі породи, розкриті кар'єрами Одеський та Козачий Яр, зазнали неодноразового інтенсивного метаморфізму гранулітової фації, який призвів до знищення первинних структурних ознак, які могли б вказувати на їх походження. Тому для визначення первинної природи асоціації порід ми будемо використовувати породний парагенезис, який включає ендербіто-гнейси середнього (діоритового) і кислого (гранітоїдного) складу, мафітові й ультрамафітові кристалосланці, а також геохімічні та ізотопно-геохімічні особливості порід.

Як видно з рис. 1, кисло-середні ендербіто-гнейси і мафітові та ультрамафітові кристалосланці тісно асоціюють. Постає питання, чи є ця асоціація закономірною (обидві відміни порід формувались у ході одного петрогене-

тичного процесу), чи випадковою (різновікові породи просто суміщені у просторі і не мають між собою нічого спільного)? Ми спробуємо розв'язати це питання за допомогою геохімічних та ізотопно-геохімічних даних.

Як показано на рис. 2, гіперстеневі плагіогнейси і мафітові та ультрамафітові кристалосланці дуже подібні між собою за характером розподілу мікроелементів та РЗЕ. Це, зокрема, порівняно невисокий вміст некогерентних мікроелементів, позитивна бар'єва аномалія на тлі низьких значень вмісту рубідію та торію, ніобій-танталова аномалія, помірно дуже помірному фракціонуванню РЗЕ. Все це дозволяє припустити, що обидва члени асоціації генетично пов'язані між собою. Походження вихідних розплавів для них ми розглянемо нижче, а наразі лише зазначимо, що ізотопний склад стронцію та неодиму в ендербіто-гнейсах і мафіт-ультрамафітових кристалосланцях аналогічний і також вказує на одночасне походження з одного джерела.

Тепер розглянемо питання про те, в яких умовах могла сформуватись шарувата товща магматичних порід різного складу. Тут можливі чотири варіанти: 1 — ми маємо справу з розшарованим інтрузивом, складеним прошарками контрастних кумулятивних порід; 2 — ця асоціація — інтрузивний масив середньо-кислого складу, пронизаний численними паралельними дайками основного та ультраосновного складу; 3 — зазначена товща — це тонке перешарування вулканічних порід контрастного складу; 4 — товща є мігматитом, тобто продуктом ультраметаморфічної диференціації більш однорідної попередньої магматичної породи.

Розглянемо по черзі всі чотири варіанти. Перший варіант видається автору малоімовірним: настільки контрастні за складом породи (діорити, габроїди та ультрамафіти) можуть бути присутніми у складі одного розшарованого масиву, але при цьому вони зазвичай формують грубі, а не тонкі шари. Окрім ділянок тонкого перешарування мали бути присутні потужні зони, складені мафіт-ультрамафітами, та зони, складені виключно діоритами. Наскільки відомо автору, такі зони досі невідомі. Окрім того, кислі та основні фракціонати, що утворюються з єдиного магматичного розплаву, можуть розрізнятися за рівнем збагачення на некогерентні або когерентні елементи. При цьому фракціонування РЗЕ

має лишатись більш-менш сталим, чого насправді не спостерігається.

Для практичної реалізації другого варіанту мав існувати масив діоритового складу, пронизаний численними паралельними тонкими дайками базит-ультрабазитів. Така ситуація теоретично може бути можливою, якщо діоритовий масив зазнав суттєвих тектонічних перетворень, був розгнейсований і вже по площинах гнейсуватості його "просочували" базит-ультрабазитові розплави. Якби реалізувався такий сценарій, він мав розвиватись доволі швидко, оскільки геохімічні та ізотопні дані вказують на спорідненість порід між собою.

Згідно з третім варіантом первинна товща являла собою строкату товщу вулканогенно-осадового походження. Контрастні за складом прошарки діоритів та мафіт-ультрамафітів утворились завдяки перешаруванню потоків і туфів відповідного складу та їх подальшого метаморфізму.

Нарешті, четверта модель передбачає утворення строкатої товщі завдяки ультраметаморфічній диференціації (мігматизації). Втім, як справедливо зазначають автори роботи [5, с. 15] "... "шари" різного складу розділяються чітко і на вивітрілій поверхні створюють подібність з мігматитами, хоча не є такими". Ультраметаморфічна диференціація, навіть за умови часткового палінгенезу (переплавлення), не може призвести до утворення ультрамафітового реститу (меланосоми) та середньої за складом лейкосоми. Часткове плавлення порід середньо-основного складу потребує високої температури, його результатом мало б бути формування незначних за об'ємом виплавок гранітоїдного складу. Окрім того, за умов відсутності в реститі гранату, новоутворені палінгенні виплавки не мали б відрізнятися від реститів за ступенем фракціонування РЗЕ.

На думку автора, формування строкатої товщі ендербіто-гнейсів та мафіт-ультрамафітових кристалосланців, розкритих кар'єрами Одеський та Козачий Яр, відбувалось за третьою моделлю або за комбінацією третьої та четвертої моделей. Первинна строкатість виникла за рахунок накопичення контрастної вулканогенної товщі з деякою домішкою класогенного осадового матеріалу. В подальшому ця строкатість була дещо підкреслена ультраметаморфізмом та помірним мігматитоутворенням. Втім, якщо утворення часткових розплавів і відбувалось, то не пізніше, ніж

3600 млн рр. тому. В такому разі формування власне вулканогенно-осадової товщі могло відбуватись близько 3780 млн рр. тому, а мігматитоутворення — близько 3600.

Походження вихідних розплавів. Розглянемо тепер питання про генезис вихідних розплавів, з яких сформувались ендербіто-гнейси і мафіт-ультрамафітові кристалосланці, незалежно від їхньої плутонічної або ж вулканогенної природи. Для цього ми знову використаємо ізотопні та геохімічні дані.

На жаль, деяка непевність з часом формування ендербіто-гнейсової товщі не дозволяє точно визначити величину ϵ_{Nd} , відповідно, ізотопні характеристики джерела плавлення. Крім того, в інтервалі 3600—3800 млн рр. різниця між універсальним хондритовим резервуаром та деплетованою мантією за моделлю [28] становить менше 1 ϵ . Отже, непевності з визначенням часу кристалізації та варіації ізотопного складу неодиму в різних пробах не дозволяють однозначно стверджувати про походження вихідних розплавів з деплетованої чи недеплетованої мантії. Втім незаперечно можна стверджувати, що досліджувані породи не є продуктами перетворення давньої (давнішої за 3950 млн рр.) первісної земної кори незалежно від її здогаданого складу — мафітового чи кислого.

Звернемося тепер до геохімічних даних. Розподіл РЗЕ в мафіт-ультрамафітових кристалосланцях дуже близький до такого в базальтах океанічного дна або в архейських толейтах [35]. Характерною рисою цих порід є "плаский" розподіл РЗЕ та їхні концентрації на рівні 10—15 хондритових норм. Хондрит-нормований розподіл мікроелементів також більш-менш "плаский" і знаходиться на рівні 10—25 хондритових норм. Характерною рисою є деплетация вмісту рубідію та торію (рис. 2), що може бути спричинена або попередньою деплетацией мантійного джерела, або виносом цих елементів під час гранулітового метаморфізму. Автор схиляється до думки, що ця деплетация є первинною рисою, тому що в двох валових пробах порід та у монофракції плагіоклазу (табл. 2) навіть вимірне співвідношення $^{87}Sr/^{86}Sr$ є надзвичайно низьким. Настільки, що заперечує існування більш високого вмісту рубідію в минулому навіть протягом короткого часу. Це однозначно свідчить про деплетований характер мантійного джерела.

Отже, за своїми геохімічними характеристиками мафіт-ультрамафітові кристалосланці

дуже подібні до базальтів океанічного дна. Проте є дві суттєві відмінності — підвищений вміст барію та слабо виражена ніобій-танталова негативна аномалія. Ці характеристики вказують на формування порід у конвергентних обстановках — умовах активної континентальної країни або острівної дуги.

Тепер звернемося до геохімічних характеристик, притаманних гіперстеновому плагіогнейсу (ендербіто-гнейсу). На загал, вони дуже подібні до тих, що спостерігаються в мафіт-ультрамафітових кристалосланцях, але вирізняються дещо вищими значеннями концентрації некогерентних та помірно некогерентних елементів, а також значним фракціонуванням РЗЕ. За особливостями хімічного складу ці ендербіто-гнейси гранично відповідають визначенню санукітів [36]. Походження таких порід пов'язують з плавленням мафічного магматичного протоліту, метаморфічно перетвореного на еклогіт або на гранат-амфіболову породу [34, 37].

Таким чином, джерелом плавлення для порід гранулітового комплексу Побужжя слугувала деплетована мантія, а саме плавлення відбувалося за умов конвергентного тектонічного режиму. Очевидно, ендербіто-гнейси та мафіт-ультрамафітові кристалосланці не є диференціатами одного магматичного розплаву, а походять із двох різних. Первинний розплав для ендербіто-гнейсів утворювався за незначного ступеня плавлення еклогітизованих мафітів, в той час як для мафіт-ультрамафітових кристалосланців — за значного плавлення деплетованого мантійного матеріалу.

Ранньоархейська еволюція Землі. Розглянемо питання про те, яким чином результати щодо формування порід гранулітового комплексу Побужжя узгоджуються із відомостями стосовно інших найдавніших порід Землі.

На загал, найдавніші породи, подібні за віком до гранулітів Побужжя, збереглися лише в декількох місцях на Землі. Тому дослідження побужських ендербіто-гнейсів та мафіт-ультрамафітових кристалосланців має велике значення для з'ясування еволюції планети в цілому та процесів формування континентальної кори зокрема.

Найдавніший відомий матеріал — циркони з метаконгломератів та кварцитів Джек Хіллс (*Jack Hills*), вік яких становить від 4,4 до <3,1 млрд рр. [25]. Отже, найдавніші з цих цирконів лише на 160 млн рр. молодші за час

акреції Землі. Таким чином, дуже скоро після формування планети на її поверхні вже існували тверді гірські породи кислого складу, з яких могли кристалізуватись циркони. Дослідження ізотопного складу гафнію в цих цирконах [31, 32 та багато інших робіт] дозволило виявити широкий діапазон його варіацій ($\epsilon\text{Hf} = 15 \dots -12$), який вказує на дуже значну диференційованість резервуарів, що виникла в перші десятки мільйонів років після акреції. Втім дані щодо молодих цирконів вказують, що вже близько 4 млрд рр. така диференційованість зникає. Ознаки наявності деплетованої мантії втрачаються, що пояснюється або дуже незначним об'ємом континентальної кори, утвореної до того часу, або тим, що значний об'єм наявної континентальної кори був залученим у мантію, що гомогенізувалась [27, 31, 33 та інші роботи].

Результати визначення ізотопного складу гафнію в валових пробах бонінітоподібних метабазальтів супракрустального поясу Айсуа (*Isua*), Гренландія наведено в роботі [33]. Вік цих порід становить близько 3720 млн рр., тобто майже як вік протоліту ендербіто-гнейсів Побужжя. На відміну від українських порід, для метабазальтів Гренландії виявлено ознаки надзвичайно деплетованого мантіяного джерела: $\epsilon\text{Hf}_{(3720)} = 3,5 \dots 12,9$, $\epsilon\text{Nd}_{(3720)} = -0,3 \dots 3,2$. Автори [30] наводять для цих же метабазальтів значення $\epsilon\text{Nd}_{(3710)} = 2,2 \pm 0,9$.

Ізотопний склад гафнію в цирконах з 15 зразків ранньо- та середньоархейських порід досліджено [20]. Зокрема, ними виявлено, що $\epsilon\text{Hf}_{(3600)}$ у гнейсах Акаста (*Acasta*), північно-західна Канада, варіює від 0,7 до -4,1, у гнейсах Амїтсок (*Amitsoq*), Західна Гренландія, віком від 3,62 до 3,73 млрд рр., ϵHf — від 1,4 до 2,6, а в гнейсах і кислих метавулканітах Барбертон (*Barberton*) та Пілбара (*Pilbara*) віком від 3,52 до 3,32 млрд рр., ϵHf — від 1,9 до 4,2.

Отже, більшість із досліджених ранньоархейських порід має ізотопні характеристики, що свідчать про їх походження з деплетованої чи дуже деплетованої (як у випадку метабазальтів Айсуа) мантії. Втім комплементарних континентальних мас, які могли б пояснювати існування деплетованої мантії, досі не виявлено. Найдавніші гірські породи, наразі виявлені на поверхні Землі, мають вік близько 3,7–3,8 млрд рр. Всі вони формувались з деплетованої мантії та не мають жодних слідів існування давніших континентальних мас. Як

видно з викладеного, породи Побужжя цілком відповідають цій глобальній тенденції.

Висновки. У кар'єрах, розташованих на обох берегах р. Південний Буг поблизу с. Завалля (Одеський та Козачий Яр) розкрита закономірна асоціація піроксенових плагіогнейсів (ендербіто-гнейсів) і мафітових та ультрамафітових кристалосланців. Первинне походження цих порід є, безсумнівно, магматичним. Ендербіто-гнейси діоритового складу містять полігенний комплекс кристалів циркону, що формувались впродовж тривалого часу — від 3790 до 1855 млн рр. тому. Найдавніші циркони (віком понад 3600 млн рр.), вочевидь, кристалізувалися з магматичного розплаву, а молодші — під час неодноразових (3400, 3000, 2800, 2000 та близько 1800 млн рр. тому) проявів метаморфізму гранулітової та амфіболітової фацій.

Геохімічні особливості порід, ізотопний склад гафнію цирконів, а також стронцію та неодиму валових проб порід вказують на походження вихідних розплавів внаслідок плавлення деплетованої мантії, яке відбувалось близько 3800 млн рр. тому. Можна стверджувати, що досліджувані породи не є продуктами перетворення давньої (давнішої за 3950 млн рр.) первісної земної кори незалежно від її злогоданого складу — мафітового чи кислого.

Робота виконана за фінансової підтримки Королівської спілки (Великобританія) та Шведського Інституту.

ЛІТЕРАТУРА

1. Библикова Е.В. Уран-свинцовая геохронология ранних этапов развития древних щитов. — М. : Наука, 1989. — 179 с.
2. Библикова Е.В., Клаэссон С., Федотова А.А. и др. Изотопно-геохронологическое (U-Th-Pb, Lu-Hf) изучение цирконов архейских магматических и метасадочных пород Подольского домена Украинского щита // Геохимия (у друці).
3. Верхогляд В.М., Скобелев В.М. Изотопный возраст субвулканитов района г. Новоград-Волынский (северо-западная часть Украинского щита) // Геохимия и рудообразование. — 1995. — № 21. — С. 47–56.
4. Єсипчук К.Ю., Бобров О.Б., Степанюк Л.М. та ін. Кореляційна хроностратиграфічна схема раннього докембрію Українського щита (схема та пояснювальна записка). — К. : УкрДГРІ, 2003. — 30 с.
5. Кривдік С.Г., Кравченко Г.Л., Томурко Л.Л. та ін. Петрологія і геохімія чарнокітоїдів Українського щита. — К. : Наук. думка, 2011. — 216 с.
6. Лесная И.М. Геохронология чарнокитоидов Побужья. — Киев : Наук. думка, 1988. — 136 с.

7. *Лесная И.М., Плоткина Т.Э., Степанюк Л.М., Бартницкий Е.Н.* Возрастные этапы формирования мафит-эндербитовой ассоциации Побужья // Геохимия и рудообразование. — 1995. — № 21. — С. 56—69.
8. *Лобач-Жученко С.Б., Степанюк Л.М., Пономаренко А.Н. и др.* Возраст цирконов из эндербитогнейсов Среднего Побужья (Днестровско-Бугский мегаблок Украинского щита) // Минерал. журн. — 2001. — **33**, № 1. — С. 3—14.
9. *Степанюк Л.М., Бибикина Е.В., Клайсен С., Скобелев В.М.* Sm-Nd изотопная система в докембрийских породах западной части Украинского щита // Минерал. журн. — 1998. — **20**, № 5. — С. 72—79.
10. *Степанюк Л.М., Бибикина Е.В., Клаэссен С. и др.* К вопросу о возрастных рубежах формирования кошаро-александровской свиты бугской серии Побужья // Тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф. "Стратиграфия, геохронология и корреляция нижнедокембрийских породных комплексов фундамента Восточно-Европейской платформы". — Киев : УкрГГРИ, 2010. — С. 209—212.
11. *Степанюк Л.М., Бобров О.Б., Паранько І.С. та ін.* Генезис та вік циркону із амфіболіту новокриворізької світи Криворізької структури // Мінерал. журн. — 2011. — **33**, № 3. — С. 69—76.
12. *Степанюк Л.М., Скобелев В.М., Довбуш Т.І., Пономаренко О.М.* Уран-свинцевий ізотопний вік монациту та кластогенного циркону із кварциту кошаро-олександрівської світи — вікові межі формування порід бузької серії // Зб. наук. пр. УкрДГРІ. — 2004. — № 2. — С. 43—50.
13. *Степанюк Л.М., Шумлянський Л.В., Пономаренко О.М. та ін.* До питання про вікові межі формування кошаро-олександрівської світи бузької серії Побужья // Геохімія та рудоутворення. — 2010. — № 28. — С. 4—10.
14. *Цымбал С.Н., Степанюк Л.М., Цымбал Ю.С., Гейко Ю.В.* Возраст щелочно-ультраосновных пород Болярковской интрузии (северо-западная часть Украинского щита) // Мінерал. журн. — 2011. — **33**, № 2. — С. 66—71.
15. *Цымбал С.Н., Шумлянський Л.В., Богданова С.В., Биллстрем Ш.* Щелочно-ультраосновные породы северо-запада Украинского щита : возраст, изотопия, геохимия // Щелочной магматизм Земли и его рудоносность : Материалы междунар. совещ. (Донецк, 10—16 сент. 2007 г.). — Киев : ЛОГОС, 2007. — С. 248—250.
16. *Шумлянський Л.В.* $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ізотопний вік та ізотопний склад гафнію цирконів, виділених з кварцитів кошаро-олександрівської світи бузької серії, відслонення Біла Скеля, Побужья // Геохімія та рудоутворення (у друці).
17. *Шумлянський Л.В., Белоусова О.А., Елмінг С.-О.* Нові відомості про ізотопний вік порід палеопротерозойської габро-долеритової асоціації Північно-Західного району Українського щита // Мінерал. журн. — 2008. — **30**, № 4. — С. 58—69.
18. *Шумлянський Л.В., Богданова С.В.* U-Pb вік цирконів та геохімічні особливості ріолітів Овруцької западини, Північно-Західний район Українського щита // Там само. — 2009. — **31**, № 1. — С. 40—49.
19. *Шумлянський Л.В., Мазур М.Д.* Вік та речовинний склад йотунітів Білокоровицького дайкового поясу // Геолог України. — 2010. — № 1—2. — С. 70—78.
20. *Amelin Yu.V., Heaman L.M., Verchoglyad V.M., Skobelev V.M.* Geochronological constraints on the emplacement history of an anorthosite-rapakivi granite suite : U-Pb zircon and baddeleyite study of the Korosten complex, Ukraine // Contribs Mineral. and Petrol. — 1994. — **116**. — P. 411—419.
21. *Amelin Y., Lee D.-C., Halliday A.N.* Early-middle Archaean crustal evolution deduced from Lu-Hf and U-Pb isotopic studies of single zircon grains // Geochim. et cosmochim. acta. — 2000. — **64**. — P. 4205—4225.
22. *Bogdanova S.V., Gintov O.B., Kurlovich D. et al.* Late Palaeoproterozoic mafic dyking in the Ukrainian Shield (Volgo-Sarmatia) caused by rotations during the assembly of supercontinent Columbia // Lithos (y друці).
23. *Bogdanova S., Gorbatshev R., Grad M. et al.* EUROBRIDGE, POLONAISE Working Groups. EUROBRIDGE : new insight into the geodynamic evolution of the East European Craton // European Lithosphere Dynamics / Eds. D.G. Gee, R.A. Stephenson. — 2006. — P. 599—625. — (Geol. Soc. London. Mem. ; Vol. 32).
24. *Claesson S., Bibikova E., Bogdanova S., Skobelev V.* Archaean terranes, Paleoproterozoic reworking and accretion in the Ukrainian shield, East European craton // Ibid. — P. 645—654.
25. *Compston W., Pidgeon R.T.* Jack Hills, evidence of more very old detrital zircons in Western Australia // Nature. — 1986. — **321**. — P. 766—769.
26. *Corfu F., Noble S.R.* Genesis of the southern Abitibi greenstone belt, Superior province, Canada : evidence from zircon Hf isotopic analyses using a single filament technique // Geochim. et cosmochim. acta. — 1992. — **56**. — P. 2081—2097.
27. *Davis D.W., Amelin Y., Nowell G.M., Parrish R.R.* Hf isotopes in zircon from the western Superior province, Canada : Implications for Archean crustal development and evolution of the depleted mantle reservoir // Precamb. Res. — 2005. — **140**. — P. 132—156.
28. *DePaolo D.J.* Neodymium isotopes in the Colorado Front Range and crust-mantle evolution in the Proterozoic // Nature. — 1981. — **291**. — P. 193—196.
29. *Elming S.-Å., Shumlyanskyy L., Kravchenko S. et al.* Proterozoic Basic dykes in the Ukrainian Shield : a palaeomagnetic, geochronologic and geochemical study — the accretion of the Ukrainian Shield to Fennoscandia // Precamb. Res. — 2010. — **178**. — P. 119—135.
30. *Frei R., Polat A., Meibom A.* The Hadean upper mantle conundrum : Evidence for source depletion and enrichment from Sm-Nd, Re-Os, and Pb isotopic compositions in 3.71 Gy boninite-like metabasalts from the Isua Supracrustal Belt, Greenland // Geochim. et cosmochim. acta. — 2004. — **68**. — P. 1645—1660.
31. *Harrison T.M., Blichert-Toft J., Müller W et al.* Heterogeneous Hadean hafnium : evidence of continental

- crust by 4.4–4.5 Ga // *Science*. — 2005. — **310**. — P. 1947–1950.
32. *Harrison T.M., Schmitt A.K., McCulloch M.T., Lovera O.M.* Early (≥ 4.5 Ga) formation of terrestrial crust : Lu-Hf, $\delta O-18$, and Ti thermometry results for Hadean zircons // *Earth and Planet. Sci. Lett.* — 2008. — **268**. — P. 476–486.
33. *Hoffmann J.E., Münker C., Polat A. et al.* Highly depleted Hadean mantle reservoirs in the sources of early Archean ark-like rocks, Isua supracrustal belt, southern West Greenland // *Geochim. et cosmochim. acta*. — 2010. — **74**. — P. 7236–7260.
34. *Rapp R.P., Watson E.B., Miller C.F.* Partial melting of amphibolite/eclogite and the origin of Archean trondhjemites and tonalites // *Precamb. Res.* — 1991. — **51**. — P. 1–25.
35. *Rollinson H.R.* The geochemistry of mafic and ultramafic rocks from the Archean greenstone belts of Sierra Leone // *Miner. Mag.* — 1983. — **56**. — P. 267–280.
36. *Stern R., Hanson G.N., Shirley S.B.* Petrogenesis of Mantle derived LILE-enriched Archean Monzodiorite, Trachyandesites (Sanukitoids) in southern Superior Province // *Can. J. Earth Sci.* — 1989. — **26**. — P. 1688–1712.
37. *Thorkelson D.J., Breitsprecher K.* Partial melting of slab window margins : genesis of adakitic and non-adakitic magmas // *Lithos*. — 2005. — **79**. — P. 25–41.

Надійшла 20.03.2012

Л.В. Шумлянський

**ГЕОХИМИЯ ПИРОКСЕНОВИХ
ПЛАГИОГНЕЙСІВ (ЕНДЕРБИТІВ)
ПОБУЖЖЯ І ІЗОТОПНИЙ СОСТАВ
ГАФНІЯ В ЦИРКОНАХ**

Изложены результаты определения химического и изотопного состава стронция и неодима в пробах пород гранулитового комплекса Побужья. Исследованы гиперстеновые плагиогнейсы (эндербито-гнейсы), мафитовые и ультрамафитовые кристаллосланцы. Приведены также результаты определения изотопного состава гафния в цирконах из эндербито-гнейсов. По своему первичному происхождению эти породы принадлежат к магматическим. Эндербито-гнейсы диоритового состава содержат полигенный комплекс кристаллов циркона, который формировался в течение

длительного времени — от 3790 до 1855 млн лет тому назад. Древнейшие цирконы (возрастом более 3600 млн лет), очевидно, кристаллизовались из магматического расплава, в то время как более молодые формировались во время многократных (3400, 3000, 2800, 2000 и около 1800 млн лет тому назад) проявлений метаморфизма гранулитовой и амфиболитовой фаций. Результаты изучения геохимических особенностей пород, изотопного состава гафния цирконов, а также стронция и неодима указывают на происхождение исходных расплавов благодаря плавлению деплетированной мантии, которое происходило около 3800 млн лет тому назад. Можно утверждать, что исследуемые породы не являются продуктами преобразования древней (древнее 3950 млн лет) первичной земной коры независимо от ее предполагаемого состава — мафитового или кислого.

L.V. Shumlyanskyi

**GEOCHEMISTRY OF PYROXENE PLAGIOCLASE
GNEISSES (ENDERBITES) OF THE BUG AREA
AND Hf ISOTOPE COMPOSITION IN ZIRCONS**

Paper deals with results of determination of whole-rock chemical composition and Sr and Nd isotope composition in samples that represent granulitic complex of the Bug area, south-western part of the Ukrainian Shield. Range of the studied rocks includes hypersthene plagioclase gneisses (enderbitic gneisses), mafic and ultramafic crystalline schists. Besides these, results of determination of Hf isotope composition in zircons from enderbitic gneisses are also quoted. Accordingly to their primary origin studied rocks are magmatic. Enderbitic gneisses are dioritic in composition and contain polygenic complex of zircon crystals that was formed during protracted time interval — from 3750 to 1855 Ma. Oldest zircons (>3600 Ma) crystallized obviously directly from the melt while younger grains were formed during repeated (3400, 3000, 2800, 2000 and ca. 1800 Ma) metamorphic events of granulite and amphibolite stages. Whole-rock geochemistry, Sr and Nd isotope composition, as well as Hf isotope compositions in zircons indicate origin of the initial melts due to fusion of the depleted mantle that occurred at ca. 3800 Ma. It is possible to state that the studied rocks are not products of transformation of the old (>3950 Ma) primary crust irrespective of its supposed composition — either mafic or felsic.

УДК 549.753.1:550.84 (477)

О.В. Дубина, С.Г. Кривдік, А.І. Самчук, О.П. Красюк, Ю.А. Амашукелі

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34

E-mail: kryvdik@ukr.net

ЗАКОНОМІРНОСТІ РОЗПОДІЛУ REE, Y І Sr В АПАТИТАХ ЕНДОГЕННИХ РОДОВИЩ УКРАЇНСЬКОГО ШИТА (ЗА ДАНИМИ ICP-MS)

У статті представлені результати дослідження апатиту з метою вивчення його геохімічних характеристик і можливості застосування як мінералу-індикатора умов рудоутворення. Для визначення значень концентрації характерних елементів-домішок (REE, Y, Sr) апатити з різних типів ендегенних родовищ та рудопроявів фосфору Українського щита проаналізовані за допомогою методу ICP-MS. Досліджено апатити із масивів габро-сієнітової та лужно-ультраосновної формацій Українського щита, в породах яких спостерігається підвищена концентрація фосфору або комплексне зруденіння, а також із P-Fe-Ti родовищ у межах анортозит-рапаківігранітних плутонів, апатитоносних метагаброїдів та кальцифірів. Показано, що апатити із родовищ різної формаційної приналежності суттєво відрізняються за концентрацією елементів-домішок і формою хондритнормованих спектрів REE. Найвища концентрація REE притаманна апатитам лужно-ультраосновної та габро-сієнітової формацій. В апатитах з лужно-ультраосновних порід і карбонатитів виявлено найвищий вміст Sr і низький — Y, а в апатитах з габро-сієнітових масивів навпаки. Хондритнормовані спектри REE в апатитах із лужно-ультраосновних порід та карбонатитів мають рівні лінії з відсутніми або незначними негативними Eu-аномаліями та високі значення $(La/Yb)_N$. У габро-сієнітових комплексах спектри REE апатитів характеризуються суттєвими негативними Eu-аномаліями за підвищеної ролі HREE. Незначні негативні Eu-аномалії властиві лише раннім піроксенітам, слабодиференційованим (або кумулятивним) габроїдам чи сієнітам, що кристалізувалися з окремих порцій магматичного розплаву. Низька концентрація REE встановлена в апатитах P-Fe-Ti родовищ та метагаброїдів, хоча в останніх спостерігається підвищений вміст Sr. Для апатиту з розшарованих інтрузій габроїдів у анортозит-рапаківігранітних плутонах характерна помірна концентрація Y і найнижчі серед габроїдів значення $(La/Yb)_N$. У апатитах з таких порід понижені значення Eu/Eu*. Особливо низькі негативні Eu-аномалії встановлено в апатитах із суттєво ільменітових руд Носачівського родовища і рудопрояву Пенізевичі. Найнижча концентрація REE і слабодиференційовані спектри з незначними негативними Eu-аномаліями виявлені в апатитах із кальцифірів Троянківського рудопрояву. Отримані значення концентрації Sr, REE, Y, величин $(La/Yb)_N$ і Eu/Eu* в апатитах можуть бути використані з метою діагностики формаційної приналежності апатитоносних порід, умов мінералоутворення та типу їхньої мінералізації.

Вступ. Апатит є достатньо поширеним акцесорним мінералом магматичних, метаморфічних і метасоматичних порід різного хімічного складу. У магматичних породах апатит часто є головним концентратором фосфору, інші мінерали фосфору (монацит, ксенотим та ін.) спостерігаються значно рідше.

Широке розповсюдження апатиту в ендегенних породах різного генезису і хімічного складу, стійкість за різноманітних ендегенних і, частково, гіпергенних умов, здатність кон-

центрувати рідкісні та рідкісноземельні елементи і таким чином контролювати або впливати на закономірності їх розподілу (залежно від фізико-хімічних параметрів магматичної системи) робить апатит чутливим індикатором умов мінералоутворення. Тому безперечно цікавим є виявлення геохімічних особливостей апатиту в залежності від генезису, типу порід та пов'язаної з ними рудної мінералізації. Це у комплексі з іншими (геологічними, петрологічними, ізотопно-геохімічними) відомостями може слугувати додатковою геологічною інформацією щодо фізико-хімічних умов виникнення, закономірностей диферен-

ціяції розплавів та кристалізації магматичних порід з апатитовою (або комплексною) мінералізацією. За умови визначення геохімічних характеристик апатиту з різноформаційних комплексів, він як мінерал-індикатор може нести важливу генетичну інформацію та бути врахований під час проведення пошуково-оціночних робіт для виявлення рудоносних порід з певними асоціаціями рудних мінералів.

Мета. Існує багато публікацій, присвячених геологічним, петрологічним, мінералогічним та геохімічним особливостям порід Українського щита (УЩ), з якими пов'язані апатитові породи. Проте власне апатит в них, порівняно з іншими породоутворювальними і рудними мінералами, є певною мірою "дискримінованим", а його геохімічні характеристики залишаються мало вивченими. Значною мірою це пов'язано зі складністю лабораторно-аналітичних досліджень (виділення чистих концентратів, визначення вмісту елементів-домішок).

У цій статті автори намагалися: 1) виявити кореляцію між геохімічними параметрами апатиту, його приналежність до порід певного генетичного типу, з якими пов'язане комплексне (apatит-ільменітове, апатит-рідкісноземельне та ін.) або власне апатитове зрудення; 2) з'ясувати, як характер розподілу елементів-домішок в апатитах залежить від петро- та геохімічних характеристик вмісних порід, особливостей їх диференціації та фракціонування магматичних розплавів, з яких вони кристалізувалися.

Методика дослідження. Проаналізовано тільки концентрати апатиту, в яких механічних (польові шпати, карбонати, інколи флюорит) домішок було не більше 2–3 %, про що свідчать результати валових хімічних аналізів мінералу з визначенням SiO_2 чи нерозчинного силікатного залишку, Al_2O_3 та в. п. п. (їх частка була не більшою 0,5–1,5 %). Концентрати апатиту зі значною домішкою флюориту (ці мінерали не розділяються у важких рідинах і за магнітними властивостями) не аналізували взагалі. Такі апатити траплялись в деяких лужних породах Октябрського, Малотерсянського та Покрово-Київського масивів.

Вміст рідкісних елементів у апатитових концентратах визначали за допомогою ICP-MS аналізатора *ELEMENT-2*, Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України. Як внутрішній стандарт ви-

користували індій (^{115}In), а зовнішній — стандартні зразки габро-ефекситу (СГД-1А, СГД-2) і хвостів золотоносної руди (СЗХ-3) (Інститут геохімії ім. О.П. Виноградова СВ РАН). Чутливість визначення елементів і аналітичні схеми розкладання гірських порід та мінералів відповідали наведеним у виданні "*Руководство оператора ELEMENT52*, 1999". Розроблено аналітичні схеми пробопідготовки гірських порід і апатитів з використанням мікрохвильового поля системи *ETHOS-1* для визначення значення концентрації РЗЕ методом *ICP-MS* спектрометрії. Чутливість визначення 0,02–0,05 ppm з відносним стандартним відхиленням 0,10–0,15.

Розчинами та реактивами слугували лужні плавні Na_2O_2 , LiBO_2 (ч. д. а.) та концентровані HF , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 (ос. ч.), додатково очищені за допомогою системи *SUBBOILING*. Воду із опором 18,2 Мом/см одержували послуговуючись системою *DIRECT-03* фірми *MILLIPORE*. Для побудови калібрувальних графіків застосовували стандартні розчини елементів *FLUKA* (фірми *SIGMA-OLDRICH*, Швейцарія), а також стандартні зразки Фізико-хімічного інституту ім. О.В. Богатського НАН України. Розчинення проб проводили у МХ-печі *ETHOS* фірми *MILESTONE* (Італія). Робоча частота МХ-випромінювання 2450 МГц, максимальна потужність — 1600 Вт. Значення температури, час розкладання природних об'єктів та контроль за значеннями параметрів під час проходження реакції в автоклавах визначені заздалегідь і встановлюються за допомогою сенсора із керамічним і тефлоновим покриттям, керування здійснюється через термінал із кольоровим монітором (*VGA 640-480*).

Результати. Для геохімічного дослідження апатитів було виділено та проаналізовано концентрати переважно з інтрузивних порід УЩ різної формаційної приналежності (табл. 1). Переважну більшість апатитових концентратів відібрано із масивів УЩ, з породами яких пов'язані апатитові або комплексні (apatит-ільменітові, апатит-титаномагнетит-ільменітові, апатит-рідкіснометалеві) родовища чи рудопрояви. Автори намагалися дослідити апатит із найбільш розповсюджених або типових порід того чи іншого масиву.

Основну увагу приділено кристалічним породам трьох формаційних типів (табл. 1), з якими пов'язані ендегенні родовища або рудопрояви апатиту: анортозит-рапаківіграніт-

ного, габро-сієнітового та лужно-ультраосновного (карбонатитового). Так, в габро-анортозитових масивах Коростенського та Корсунь-Новомиргородського анортозит-рапаківігранітних плутонів (АРГП) відомі комплекси

апатит-ільменітові, апатит-титаномагнетит-ільменітові (P-Fe-Ti) руди. Крім того, використано опубліковані дані з геохімічних особливостей апатиту Федорівського [14] і Носачівського родовищ, а також Пенizeвицького ру-

Таблиця 1. Масиви та породи, монофракції апатиту з яких проаналізовано

Table 1. Massifs and rocks from which apatite concentrates are analysed

Номер зразка	Масив	Порода
<i>Габрові масиви анортозит-рапаківігранітних плутонів</i>		
101/196	Стремигородський	Рудний (апатит-ільменітовий) троктоліт
28/143,4		Те саме
1602/106,5	Носачівський	Рудний ільменітовий габронорит
1703/145		Те саме
68Д-7	Пенizeвичі	" "
<i>Габро-сієнітова формація</i>		
20/820	Октябрьський	Габро ендоконтактової частини
3/820		Кварцвмісне дрібнозернисте габро з гіперстеном і ортоклазом
120/710		Мезократовий піроксеновий сієніт центральної частини масиву
С-844		Дрібно-середньозернистий пуласкіт ендоконтактової частини
78/483		Те саме
95/276	Південно-Кальчицький	Меланократове олівінове габро
104/566		Збагачене олівіном, ільменітом і апатитом габро
99/566		Монцосієніт
88/7		Меланократовий фаяліт-геденбергітовий сієніт
79-16		Типовий фаяліт-геденбергітовий кварцвмісний сієніт
153/323	Покрово-Київський	Рудний (ільменіт) піроксеніт
283/197	Давидківський	Збагачений апатитом габро-діабаз
278/197		Олівін-піроксеновий габро-діабаз
237/824		Сієніт центральної частини масиву
188/865	Великовисківський	Фаяліт-геденбергітовий кварцвмісний сієніт
1585/42	Вербківський	Шонкініт
<i>Лужно-ультраосновна (карбонатитова) формація</i>		
8/569	Чернігівський	Лужний сієніт
280/597		Мезократовий канадит
481/963		Дайковий сьовіт
598		Брекчієподібний сьовіт
365/964		Мезократовий сьовіт
640/965		Збагачений апатитом бефорсит серед фенітів і піроксенітів
3893/2012	Проскурівський	Мельтейгіт
3739/2043		Ювіт
72/196	Антонівський	Якупірангіт внутрішньої частини масиву
136/189		Нефеліновий сієніт
Кн	р-ще Коашва, Хібіни	Апатитова руда
<i>Метагаброїдна (метапіроксенітова) формація</i>		
2031/55	Голосківський	Олівінвмісний збагачений апатитом (рудний) метапіроксеніт крайової частини масиву
<i>Кальцифіри</i>		
19Г/28	Рудопрояв с. Троянка	Апатитоносний кальцифір
19Г/43		Те саме

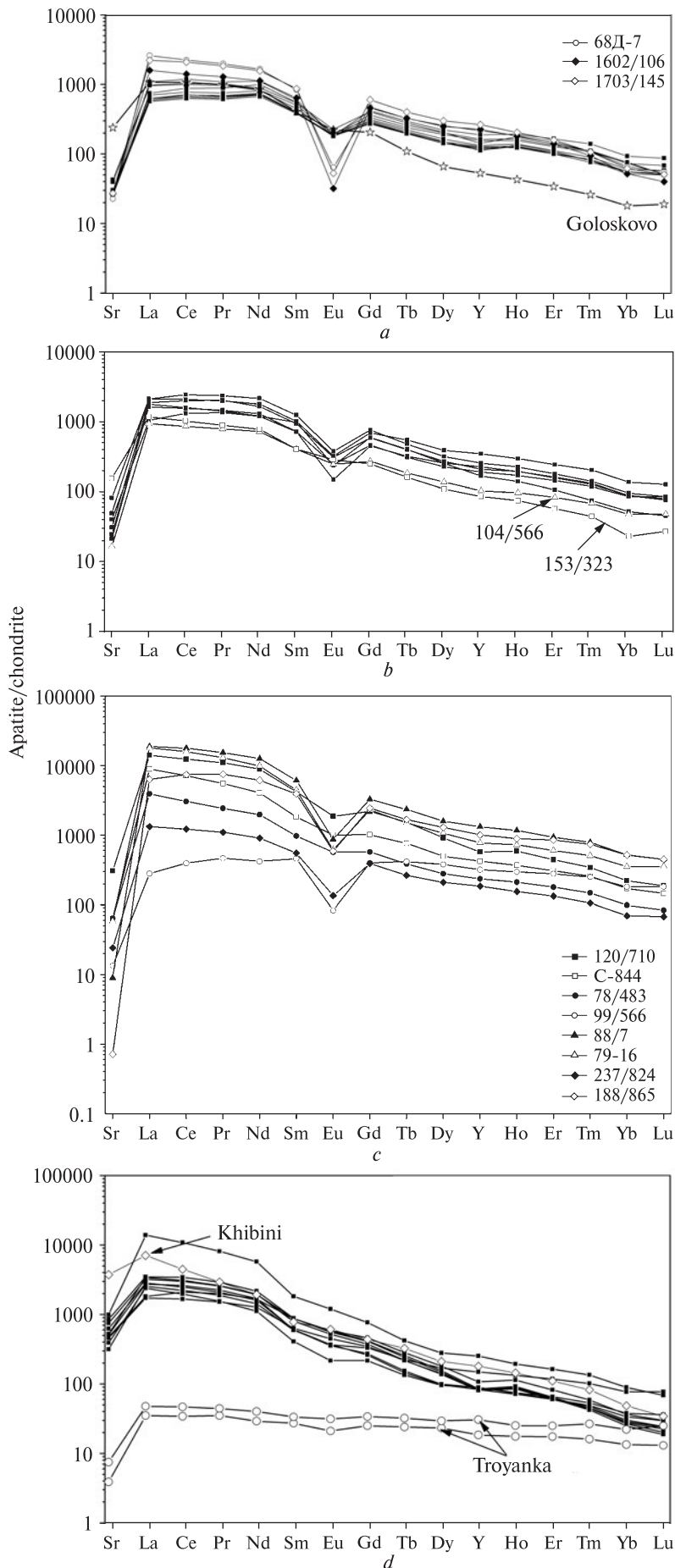


Рис. 1. Хондритнормовані спектри REE, Y та Sr в апатитах: *a* — рудоносних габроїдів анортозит-рапаківігранітних плутонів (разом з даними по Федорівському масиву, за [14]) і апатитоносного метапіроксеніту Голосківського родовища; *b* — габроїдів і піроксенітів габро-сієнітичних комплексів; *c* — сієнітичних порід габро-сієнітичних комплексів; *d* — лужно-ультраосновних комплексів УЩ, родовища Коашва та апатитоносних кальцифірів Троянківського рудопрояву

Fig. 1. Chondrite-normalized REE, Y and Sr patterns of apatites: *a* — ore-bearing gabbroids from anorthosite-rapakivi granite plutons (ARGP) (with data for the Fedorivka massif [14]) and apatite-bearing metapyroxenite of the Goloskiv deposit; *b* — gabbroids and pyroxenites of gabbro-syenitic complexes; *c* — syenitic rocks of gabbro-syenitic complexes; *d* — alkaline-ultrabasic complexes of the Ukrainian Shield (USH), Koashva deposit and apatite-bearing Troyanka calciphyres

допрояву [6]. Титаномагнетит-ільменітовий (з незначним вмістом апатиту) тип зруденіння виявлений у сублужних габроїдах габро-сієнітових масивів УЩ, в яких встановлено ряд родовищ (Давидківське, Володарське і Покрово-Київське). Для характеристики апатитів лужно-ультраосновної формації відібрано концентрати із силікатних порід і карбонатитів Чернігівського масиву (до останніх приурочене Новополтавське родовище апатит-рідкіснометалевих руд). Вивчено також апатити із лужно-ультраосновних масивів Побужжя (Проскурівський, Антонівський), в яких встановлено підвищену концентрацію фосфору. Для порівняння геохімічних особливостей апатитів із лужно-ультраосновної формації УЩ з геохімічними особливостями апатитів великих закордонних родовищ такого типу було проаналізовано апатитовий концентрат з родовища Коашва, Хібінський масив. Заради об'єктивності досліджень були також проаналізовані монофракції апатиту з метапіроксеніту с. Голосків, в якому відомі легкозбагачувані апатит-силікатні руди [7] з апатитоносних кальцифірів Троянківського (с. Троянка) рудопрояву.

Апатити з родовищ різноформаційних типів виявилися досить різними як за хондрит-нормованими спектрами REE, так і за вмістом REE, Y та Sr (рис. 1; табл. 2).

Апатит рудоносних габроїдів анортозит-рапаківігранітних плутонів УЩ. Для анортозитів і габро-норитів Коростенського і Корсунь-Новомиргородського АРГП загалом характерна низька концентрація фосфору (частіше <0,1 % P₂O₅) [2 та ін.]. Суттєве збільшення концентрації фосфору та титану спостерігається лише у пізніх розшарованих інтрузіях (перидотити, піроксеніти, габроїди). У комплексних титан-фосфатних родовищах Коростенського плутону концентрація фосфору досягає 15 % апатиту (6 % P₂O₅), а в рудних норитах Носачівського родовища фіксується частіше 1—3, зрідка до 5—8 % [5].

Апатит як акцесорний мінерал присутній у всіх різновидах порід габро-анортозитових масивів УЩ. Він утворює дрібні та великі (0,3—4 мм) призматичні або голчасті кристали, зазвичай розташовані між зернами інших мінералів чи присутні у вигляді дрібних (0,06—0,5 мм) включень у породоутворювальних і рудних мінералах (ільменіт, титаномагнетит).

Таблиця 2. Вміст Sr, Y та REE в концентратах апатитів, ppm

Table 2. Sr, Y and REE concentrations in apatite concentrates, ppm

Номер зразка	101/196*	28/143,4*	1602/106,5	1703/145	68Д-7	20/820	3/820	120/710	С-844	78/483	95/276	104/566	99/566	88/7	79-16	153/323	283/197
Sr	509,0	470,5	321,5	324,7	271,8	975,0	369,4	3667,5	760,2	766,8	293,2	196,5	159,5	106,4	698,5	1842,2	587,3
Y	365,7	350,1	507,4	593,4	485,9	574,5	468,3	1289,4	952,0	531,1	429,6	231,2	716,4	2975,2	1746,0	192,5	780,1
La	358,0	352,3	583,7	816,7	953,2	779,9	687,2	5201,5	3286,5	1446,2	597,4	345,1	103,0	6923,5	6619,3	431,5	778,5
Ce	989,0	954,5	1350,6	2003,0	2148,3	2337,1	1927,2	11812,4	6884,9	2929,5	1488,5	823,4	378,4	17099,9	15254,4	980,5	2004,2
Pr	140,0	132,0	175,9	252,3	270,5	324,2	278,9	1508,7	758,4	333,3	200,2	108,5	64,2	2107,7	1782,6	122,3	272,2
Nd	631,0	588,0	801,3	1115,7	1179,4	1536,4	1181,5	6318,2	2898,6	1407,4	927,4	514,2	299,1	8962,8	7039,8	555,4	1276,3
Sm	125,0	116,4	147,3	200,3	193,5	288,5	217,3	977,6	422,2	225,1	166,8	93,8	106,2	1416,6	1023,5	93,6	234,8
Eu	17,0	16,0	2,8	4,6	5,6	32,8	26,8	163,1	87,8	49,4	21,1	21,5	7,2	76,1	53,7	25,0	28,1
Gd	111,0	102,9	139,7	184,2	145,1	233,3	180,3	672,9	311,5	176,2	141,2	83,1	122,2	1009,3	706,5	76,5	211,6
Tb	15	14	19	23	18,83	27,65	23,06	89,75	44,37	22,40	18,00	10,68	24,23	136,27	87,32	9,29	31,85
Dy	77	73	95	114	97,69	121,17	103,09	348,05	190,61	106,39	86,25	52,43	144,70	607,16	407,71	41,77	148,44
Ho	14	13,37	15,44	17,32	15,71	19,16	16,63	50,56	31,40	18,03	14,48	8,25	25,298	99,64	61,89	6,37	25,20
Er	33	31,51	34,75	39,71	37,43	44,60	39,18	110,41	76,85	44,61	35,82	20,71	69,36	232,92	149,82	14,30	60,58
Tm	3,94	3,8	3,39	3,80	3,88	5,00	4,51	12,28	9,17	5,30	4,23	2,43	8,918	28,26	18,19	1,58	7,26
Yb	18,8	18,46	13,02	15,37	16,41	23,76	22,04	55,09	42,66	24,58	21,13	11,80	44,93	129,16	87,51	5,73	34,02
Lu	1,93	1,95	1,53	1,95	2,09	3,25	3,01	7,15	5,54	3,19	3,23	1,82	6,94	17,14	13,61	1,03	4,84
ΣREE	2535	2418	3384	4792	5088	5777	4711	27328	15050	6792	3726	2098	1405	38847	33306	2365	5118
Eu/Eu*	0,44	0,45	0,06	0,07	0,10	0,39	0,41	0,61	0,74	0,76	0,42	0,74	0,19	0,19	0,19	0,90	0,39
Ce/Ce*	1,04	1,04	0,99	1,03	0,99	1,09	1,03	0,99	1,02	0,99	1,01	1,00	1,09	1,05	1,04	1,00	1,02
(La/Yb) _N	12,87	12,90	30,30	35,91	39,25	22,18	21,07	63,80	52,05	39,76	19,10	19,77	1,55	36,22	51,11	50,89	15,46

Примітка. * — аналізи виконані за сприяння Л.В. Шумлянського.

За хімічними особливостями апатити Коростенського плутону представлені фторапатитами з незначним вмістом хлору (0,05—0,21 % Cl) [11] та низькою концентрацією REE та Sr. В апатиті з апатит-титаномагнетит-ільменітових руд Володарськ-Волинського масиву було визначено 2,57—3,27 % F. Підвищену концентрацію фтору відмічено в апатитах із апатит-ільменітових руд Стремигородського родовища — 3,28—3,63 % F.

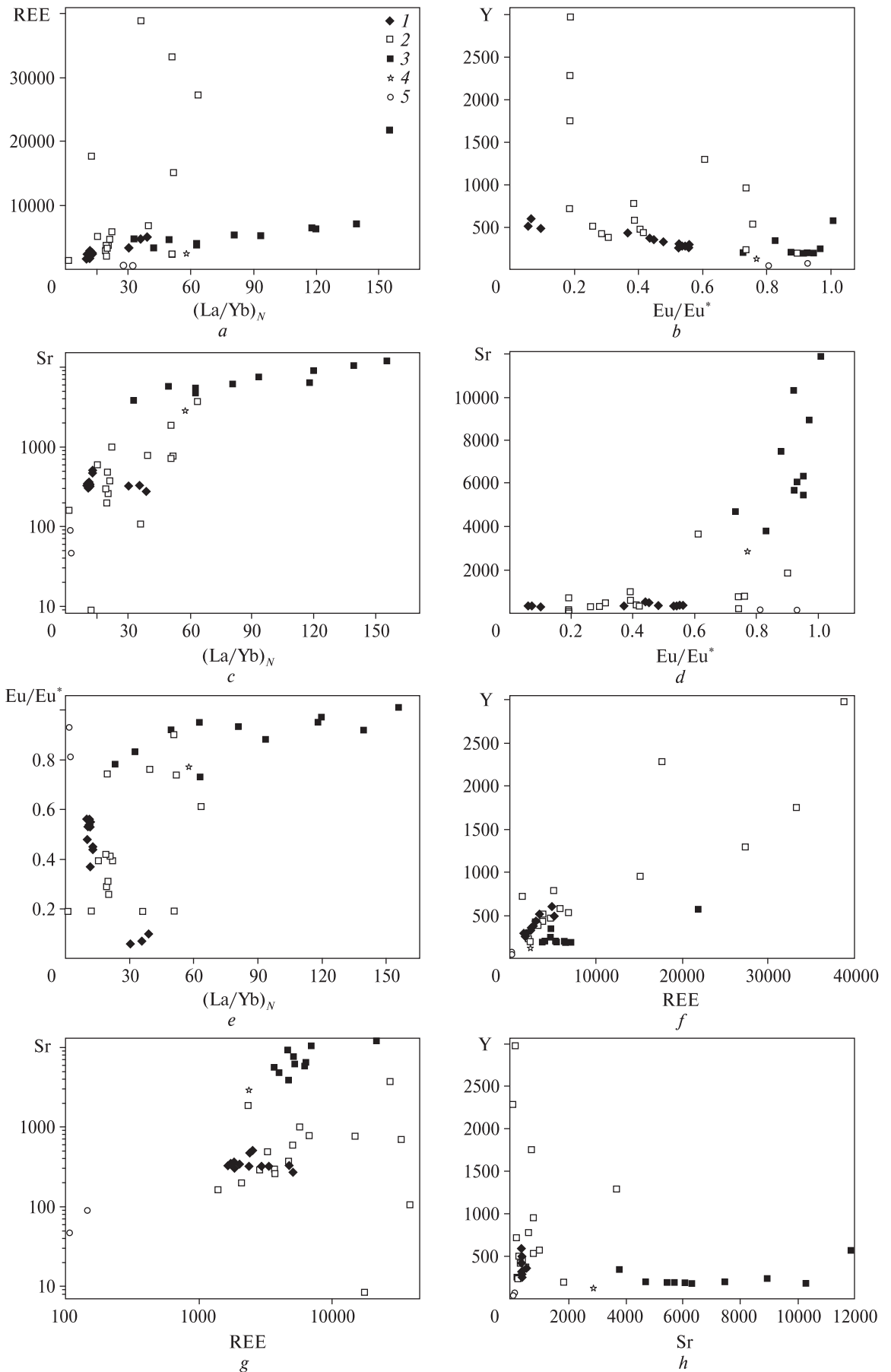
За результатами петрографічного дослідження рудних порід Носачівського родовища і рудопрояву Пенізевиці встановлено, що апатит у них міститься в незначній кількості та кристалізується в інтерстиційних проміжках між породоутворювальними силікатними мінералами та ільменітом або ж у гранофірових чи кварцових міаролоподібних ділянках [5]. У породах Носачівського родовища апатит утворює дрібні (менше 1 мм, частіше 0,2—0,5) короткопризматичні ідіоморфні, рідше видовжено-стовпчасті кристали. На відміну від рудоносних порід Коростенського плутону, в породоутворювальних мінералах та ільменіті із багатих руд Носачівського родовища включень апатиту не зафіксовано.

Під час мікрозондових досліджень апатиту Носачівського родовища виявлено такі ж, як в апатитах Коростенського плутону концентрації фтору (2,92—3,66 % F), низький вміст хлору (частіше <0,01 % Cl) та незначний — рідкісноземельних елементів (0,26—0,78 % REE₂O₃ з перевагою церієвої групи), ітрію (0,01—0,13 % Y₂O₃) і стронцію (0,01—0,1 % SrO) [5].

Слід відмітити, що вміст рідкісноземельних елементів, за результатами хімічного попереднього визначення, зазвичай є завищеним, оскільки до осаду REE₂O₃ входять ітрії, скандій та, можливо, інші елементи. Підтвердженням цього можуть слугувати визначення концентрації рідкісноземельних елементів в апатиті із габроїдів Федорівського [14] та Стремигородського родовищ, виконані сучасними методами (JCP-MS).

Отримані авторами значення вмісту REE, Y і Sr у досліджених апатитах P-Fe-Ti родовищ УЩ наведені в табл. 2 і подібні до даних, отриманих раніше по апатиту Федорівського масиву [14]. Апатит у згаданих родовищах є одним з головних мінералів-концентраторів REE і Y, оскільки спостерігається чітка позитивна кореляція між вмістом P₂O₅ і REE у породі.

278/ 197	237/ 824	188/ 865	1585/ 42	8/569	280/ 597	481/963	598	365/ 964	640/ 965	3893/ 2012	3739/ 2043	72/196	136/ 189	Kh	2031/ 54-55	19Г/28	19Г/43
253,8	289,7	8,5	479,0	11851,1	6296,3	5446,8	10288,6	8935,2	5676,1	7460,6	6066,0	4673,7	3772,6	44721,0	2837,3	89,3	46,3
506,2	416,7	2280,7	376,3	570,2	182,2	189,4	183,1	191,7	243,5	200,4	187,6	200,6	336,0	407,1	119,0	69,3	41,6
656,6	488,8	2343,0	384,9	5111,5	1246,9	634,3	1280,7	1181,5	668,1	1043,4	1007,8	878,1	933,2	2601,9	393,0	17,6	12,9
1525,0	1170,4	7146,5	1263,6	10446,8	2971,8	1600,3	3302,0	2887,0	2007,9	2389,7	2510,6	1891,1	2139,0	4297,9	1022,6	44,9	32,8
195,1	150,9	1028,6	185,8	1118,1	356,9	208,9	402,4	353,6	275,3	287,9	309,0	213,6	259,1	403,2	135,8	6,1	4,8
856,5	646,4	4390,0	850,9	4114,7	1400,5	906,9	1550,6	1387,1	1187,2	1145,4	1214,1	797,2	1022,7	1378,6	605,4	28,6	20,8
165,3	128,0	905,8	227,0	422,6	187,0	146,7	204,6	202,4	201,6	140,1	140,4	94,7	137,5	180,5	94,0	7,8	6,3
12,9	11,8	51,3	20,6	104,7	45,4	39,1	48,5	51,1	51,1	31,2	32,2	18,9	32,0	53,41	19,3	2,7	1,8
137,3	119,5	751,2	182,6	236,1	114,6	106,7	126,6	128,7	142,1	83,7	80,2	66,4	101,6	134,72	62,8	10,41	7,70
18,66	15,41	97,42	23,401	24,51	12,77	12,68	14,07	14,93	16,45	8,98	8,42	7,81	13,03	18,98	6,34	1,87	1,40
97,75	80,19	494,98	96,707	106,79	52,58	53,79	56,69	59,80	68,75	37,89	37,26	36,61	64,89	80,54	24,96	11,23	8,86
16,51	13,18	75,80	11,885	16,56	7,23	7,33	7,60	7,87	9,73	6,28	6,09	6,40	11,37	12,30	3,70	2,15	1,50
40,13	33,29	212,01	26,477	40,81	15,04	15,28	15,36	16,06	20,55	15,20	15,04	16,37	29,41	27,60	8,53	6,23	4,35
4,70	3,78	26,43	2,679	4,82	1,61	1,58	1,51	1,60	2,11	1,70	1,76	1,91	3,63	2,93	0,93	0,95	0,58
21,79	17,30	128,76	12,902	22,20	7,13	6,81	6,19	6,66	9,10	7,53	8,42	9,44	19,17	12,08	4,59	5,51	3,34
2,91	2,60	17,08	1,726	2,61	0,91	0,86	0,72	0,77	1,14	0,93	1,13	1,38	2,94	1,31	0,72	0,95	0,50
3751	2881	17669	3291	21773	6420	3741	7018	6299	4661	5200	5372	4040	4770	9206	2383	147	108
0,26	0,29	0,19	0,31	1,01	0,95	0,95	0,92	0,97	0,92	0,88	0,93	0,73	0,83	1,05	0,77	0,93	0,81
1,00	1,01	1,08	1,11	1,02	1,04	1,03	1,08	1,05	1,10	1,02	1,05	1,02	1,02	0,98	1,04	1,02	0,97
20,36	19,09	12,30	20,16	155,61	118,14	62,90	139,71	119,90	49,60	93,57	80,85	62,87	32,89	145,6	57,91	2,15	2,61



Апатити з таких родовищ характеризуються помірною концентрацією REE (1672—5088 ppm), Y (252—593 ppm) та Sr (272—509 ppm), як і в рудоносних (апатит-ільменітових, ільменітових) габроїдах, що генетично пов'язані з анортозитовими масивами світу [18, 23, 27]. Характерна постійна перевага легких REE (LREE) над важкими (HREE). Для цих родовищ спостерігається слабка позитивна кореляція між ΣREE і $(\text{La}/\text{Yb})_N$ (рис. 2, *a*). Хондритнормовані спектри REE мають негативний нахил, а значення співвідношення La/Yb ($(\text{La}/\text{Yb})_N$) варіює в різних масивах від 10 до 40, хоча для апатитів із апатит-ільменітових родовищ (Федорівське, Стремигородське) воно не перевищує 13. У суттєво ільменітових рудах (Носачівське родовище і рудопрояв Пенізевичі) апатити характеризуються підвищеною концентрацією REE за рахунок збільшення вмісту LREE ($(\text{La}/\text{Yb})_N = 30\text{—}39$), хоча пропорційно зростає і частка Y (табл. 2). Очевидно, ступенем диференційованості порід визначається і концентрація Y в апатитах, оскільки проявляється тенденція до збільшення його вмісту зі зменшенням Eu/Eu^* (рис. 2, *b*). Для Федорівського родовища було простежено тенденцію поступового зростання ΣREE та Y в апатиті (вгору за розрізом) із зменшенням значення Eu/Eu^* . У габроїдах нижньої частини цього масиву апатит характеризується найнижчим вмістом REE (1672 ppm) та найменшим значенням негативної Eu-аномалії (0,56), яка поглиблюється вгору за розрізом (до 0,47—0,36) [14]. Така ж "глибока" негативна Eu-аномалія (0,44—0,45) відмічається і в Стремигородському родовищі (табл. 2). Концентрація REE (2418—2535 ppm) та Y в апатиті з останнього є подібною до вмісту цих елементів у апатиті Федорівського родовища за близьких значень Eu/Eu^* . У Стремигородському і

◀ *Рис. 2.* Варіаційні діаграми геохімічних характеристик апатиту: 1 — рудоносні габроїди анортозит-рапаківі-гранітних плутонів (разом з даними [14]); 2 — породи габро-сієнітових масивів; 3 — лужно-ультраосновні породи і карбонатити; 4 — метапіроксеніт Голосківського родовища; 5 — кальцифіри Троянківського рудопрояву

Fig. 2. Variations of apatite chemical compositions: 1 — ore-bearing gabbroids from anorthosite-rapakivi granite plutons (with data [14]); 2 — rocks of gabbro-syenitic complexes; 3 — alkaline-ultrabasic rocks and carbonatites; 4 — metapyroxenite of the Goloskiv deposit; 5 — calciphyres of the Trojanka occurrence

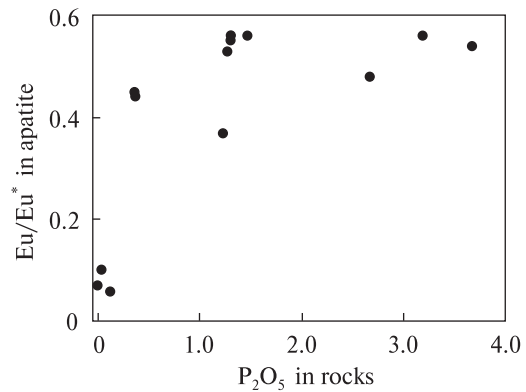


Рис. 3. Кореляція між Eu/Eu^* в апатитах і вмістом фосфору в рудоносних габроїдах АРГП УЩ

Fig. 3. Correlation of Eu/Eu^* in apatites with phosphorus content in ore gabbroids of ARGP of the USH

Федорівському родовищах найбільш збагачені титаном породи кристалізуються в нижніх частинах розшарованих серій, в апатитах з яких зафіксовано найбільші значення Eu/Eu^* . Через недостатню кількість аналітичних даних важче статистично визначити закономірності поведінки REE та Y в апатитах Носачівського родовища і рудопрояву Пенізевичі, яким властиві аномально низькі значення Eu/Eu^* в апатиті (рис. 1, *a*) [6]. Проте загальною особливістю апатитів зі згаданих родовищ є поступове зменшення вмісту фосфору із поглибленням Eu-аномалії в апатиті (рис. 3).

Хондритнормовані спектри розподілу REE в апатитах із апатит-ільменітових та ільменітових габроїдів у межах АРГП мають подібні форми і майже субпаралельне розташування (рис. 1, *a*), пологий кут нахилу зі значними негативними Eu-аномаліями, притаманними хондритнормованим спектрам апатитів з інших порід Коростенського плутону [11]. Надзвичайно низькі значення Eu/Eu^* (0,06—0,10), більш характерні для апатитів із гранітів і гранітних пегматитів [15], є відмінністю апатитів із ільменітових габро-норитів Носачівського родовища і рудопрояву Пенізевичі (рис. 1, *a*). Інтерпретація цих спектрів наведена в окремій публікації [6]. Нагадаємо лише, що, на нашу думку, такі аномально низькі значення Eu/Eu^* в апатиті пояснюються не лише інтенсивним плагіоклазовим фракціонуванням, а й іншими (ніж для Стремигородського і Федорівського родовищ) умовами кристалізації (низькою f_{O_2}) [6]. Як наслідок, апатити рудоносних (суттєво ільменітових із незначним вмістом апатиту) норитів Носачівського родовища і рудопрояву

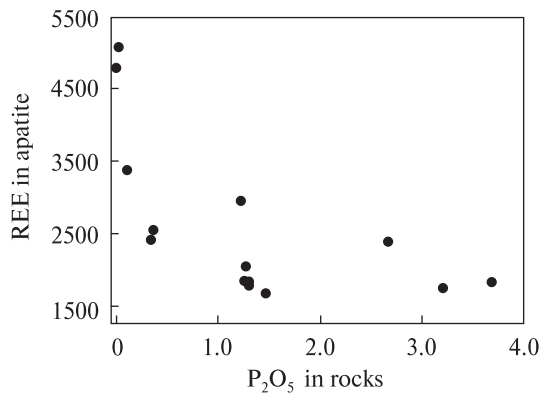


Рис. 4. Кореляція між концентрацією REE в апатитах і вмістом фосфору в рудоносних габроїдах АРГП УЩ
 Fig. 4. Correlation of REE concentration in apatites with phosphorus content in ore gabbroids of ARGP of the USH

Пенизевичі мають інші геохімічні характеристики, а саме: підвищені значення концентрації REE та Y, вищі — $(La/Yb)_N$, надзвичайно глибокі негативні Eu-аномалії. Якщо підвищений вміст REE можна пояснити незначним вмістом апатиту (як головного їхнього концентратора), то незвично глибокі негативні Eu-аномалії найбільш задовільно пояснює інтенсивне плагіоклазове фракціонування та перебування Eu в розплаві переважно у двовалентному стані (відновні умови), коли він акумулюється плагіоклазом. Як вже згадувалося [5], габроїди Носачівського родовища відрізняються від подібних родовищ ільменіту та апатиту України та світу підвищеною залізистістю піроксенів та олівіну, надзвичайно низьким вмістом (до повної відсутності) гематитового міналу в ільменіті, відсутністю первинного магнетиту, постійною наявністю в породах графіту. Такі особливості мінерального складу разом з геохімічними особливостями апатиту, вірогідно, вказують на кристалізацію рудоносних порід Носачівського родовища і Пенизевичького рудопояву на більшій глибині за низької f_{O_2} . Очевидно, що абісальні умови кристалізації та, як наслідок, низькі значення f_{O_2} у розплаві обумовлюють глибокі Eu-аномалії ($Eu^{2+}/Eu^{3+} \ll 1$). Тому переважно Eu у магматичному розплаві перебував у двовалентному стані і входив до складу плагіоклазів. Як приклад зворотної ситуації можна згадати нельсоніти анортозитового масиву *Labrieville* (Канада) [23], де значною фугитивністю кисню пояснено відсутність негативних Eu-аномалій в апатиті та високий вміст Fe_2O_3 в ільменіті (гемойльменіті).

Апатити рудоносних габроїдів з АРГП УЩ мають низьку концентрацію Sr (рис. 1, a; 2, c, d, g, h), хоча апатит у цих породах є одним з головних його концентраторів [25]. Через незначну кількість наявних результатів аналізу виявити певні закономірності у розподілі Sr досить важко, особливо це стосується Носачівського родовища і рудопояву Пенизевичі, в апатитах яких фіксується подібна до апатитів родовищ Коростенського плутону концентрація Sr. Детальніше варіації розподілу Sr в апатиті простежено на прикладі Федорівського родовища, у нижній і верхній частинах якого вміст Sr досить сталий (від 305 до 361 ppm). Проте в апатитах центральної частини розширеної серії цього масиву (MZ, за [14]), простежується зменшення концентрації Sr із поглибленням негативної Eu-аномалії. Певне зростання вмісту Sr відбувається в апатиті Стремигородського родовища (470—509 ppm), що, можливо, пов'язане з дещо нижчим вмістом CaO (8,76—8,94 %) в рудних троктолітах (порівняно з рудними габроїдами Федорівського родовища — 9,75—11,84 % CaO). Як показують експериментальні дані [25], коефіцієнт розподілу Sr між апатитом і силікатним розплавом ($D_{Sr}^{ap/melt}$) залежить від кількості CaO у розплаві (зі збільшенням вмісту CaO знижується $D_{Sr}^{ap/melt}$). Загалом же вміст Sr в апатитах габроїдів невисокий, що зумовлено "конкуренцією" з боку плагіоклазу, який ефективно вилучає цей елемент з розплаву. Це є причиною того, що в апатитах кінцевих диференціатів АРГП — гранітах рапаківі — вміст Sr різко знижується (до 6—15 ppm) (Есипчук, 1988).

Внаслідок зростання концентрації некогерентних елементів (REE, Y) у кінцевих диференціатах магматичного розплаву, що виникають у процесі кристалізації в магматичних камерах, відбувається закономірне підвищення їх концентрації в апатитах із цих порід. Так, максимальна концентрація REE та Y встановлена в апатитах із найбільш диференційованих габроїдів (з найменшими значеннями Eu/Eu^*) (рис. 2, b). Ще однією можливою причиною, що зумовлює збагачення апатитів із кінцевих диференціатів на некогерентні елементи, є зменшення в них концентрації фосфору (рис. 4). Подібну залежність зафіксовано в апатитах із нельсонітів і рудних габро-норитів анортозитових масивів Північної Америки [23]. Така ж закономірність підтверджується і експериментальними даними [25], де коефіцієнт розподі-

лу REE між апатитом і силікатним розплавом суттєво зростає зі зменшенням в останньому концентрації P_2O_5 .

Значні негативні Eu-аномалії в хондрит-нормованих спектрах REE із апатитів рудоносних порід таких масивів, на нашу думку, добре узгоджуються із загальноприйнятим уявленням про формування титан-фосфатних родовищ АРГП УЩ в умовах інтенсивного процесу кристалізаційної диференціації та значного фракціонування плагіоклазу. Останнє також підтверджується особливостями їх геологічної будови, петрографічними і мінералогічними ознаками.

Апатит у масивах габро-сієнітової формації УЩ. Загальною особливістю формування таких масивів є подібний напрямок у кристалізації порід — від ранніх меланократових порід (габро, піроксенітів, перидотитів) до кінцевих — лужних сієнітів, фойяїтів і нефелінових порід агпаїтового складу. Вважається, що провідна роль в еволюції вихідних розплавів для габро-сієнітових комплексів належить кристалізаційній (за фенерівським або боуеновським трендами) диференціації (зі значним польовошпатовим фракціонуванням) первинного основного розплаву (сублужного або лужного базальту).

У меланократових породах деяких масивів Приазов'я (Октябрський, Малотерсянський, Зірка) апатит присутній лише в акцесорній кількості з загальною тенденцією до зменшення вмісту (аж до повного зникнення) від ранніх меланократових до пізніх сієнітових диференціатів (маріуполіти, фойяїти, лужні сієніти). Винятком є казанскіти, ферогортонолітові та рудні габро Південно-Кальчицького масиву, вміст апатиту в яких може бути досить високим (до 3,87 % P_2O_5) [13], тоді як в сієнітах цього масиву концентрація фосфору також незначна (0—0,46 % P_2O_5 , в монцосієнітах — іноді до 1,26 %). Подібна тенденція спостерігається і для Давидківського масиву, в габроїдах якого встановлено підвищений вміст фосфору (до 5,9 % P_2O_5), тоді як у плагіоклазитах і сієнітах цього масиву концентрація P_2O_5 завжди не перевищує 0,4 % (зрідка до 0,76). Давидківський масив ми вважаємо прикладом сієнітового тренду розвитку АРГП і відносимо його до габро-сієнітової формації [8].

Меланократовим породам (піроксеніти, перидотити, габроїди) з ільменіт-титаномагнетитовою мінералізацією Покрово-Кириївського

масиву також властива незначна концентрація фосфору (не перевищує 0,3 % P_2O_5) зі зменшенням (до повного зникнення) у трахітах, псевдолейцитових і нефелінових сієнітах, грорудитах.

За результатами попередніх досліджень [8, 10, 11], показано, що апатити з порід габро-сієнітових масивів УЩ належать до фтор-різновидів. Для більшості масивів вміст фтору в апатиті змінюється в межах 2,1—2,5 %. Дещо менше фтору (1,60 % F) відмічено в апатиті із рудного піроксеніту Покрово-Кириївського масиву. Найбільш високофтористі різновиди (до 3,89 % F) апатиту, за даними мікрозондового дослідження, були виявлені у агпаїтових фонолітах Октябрського масиву (неопубліковані дані).

Із другорядних компонентів в апатитах цієї формації найчастіше фіксуються SiO_2 , Na_2O і REE_2O_3 . Здебільшого концентрація REE не перевищує одного відсотка, хоча підвищена концентрація іноді спостерігається в апатитах із сієнітів Давидківського (1,0—1,5 %) і Малотерсянського (4,6 %) масивів [8]. Винятком є Y-apatити і рідкісноземельні апатити (до 7,90 % Y_2O_3 в ітроапатиті і 0,50—1,80 — в апатиті) із пегматоїдних сієнітів і змінених граносієнітів ендоконтактової частини Південно-Кальчицького масиву (що спостерігалися у вигляді включень або псевдоморфоз у бритолїті або зростках із монацитом), де Si і REE переходять до розряду головних компонентів (1,60—7,30 і 6,4—13,99 %, відповідно, SiO_2 і REE_2O_3 , за незначного вмісту Na_2O — 0,20—0,40 %) [10]. Істотні значення концентрації цих елементів (3,70 SiO_2 і 13,4 % REE_2O_3) зафіксовано також в апатиті (включення в бритолїті) із маріуполіту Октябрського масиву. В агпаїтових фонолітах цього масиву виявлено дрібний зональний апатит, в якому від центру (0,7 % Ce_2O_3 , 0,26 — Na_2O) до периферії (7,2 % Ce_2O_3 , 2,68 — Na_2O) кристалів відбувається пропорційне зростання концентрації REE і натрію (за незначного зростання кремнію). Крім того, в апатитах із Октябрського і Південно-Кальчицького масивів наявний стронцій (0,1—0,4 % SrO).

Дослідження методом *ICP-MS* показують, що концентрація REE, Y і Sr може значно варіювати навіть у межах окремого масиву (табл. 2). Вірогідно, що варіації вмісту REE, Y і Sr можуть бути ще більшими, враховуючи результати мікрозондових досліджень апа-

титів з високою концентрацією цих елементів [10].

Хондритнормовані спектри розподілу REE в апатитах характеризуються подібними формами та субпаралельним їх розташуванням, невеликим кутом нахилу та значними негативними Eu-аномаліями (рис. 1, *b, c*). Як правило, в апатитах завжди переважають LREE, хоча зі збільшенням концентрації REE відбувається паралельне зростання вмісту HREE та ітрію (рис. 2, *f*), а $(La/Yb)_N$ змінюється від 19 до 64 і лише в апатиті з монцосієніту Південно-Кальчицького масиву $(La/Yb)_N$ знижується до 1,5, що характерніше для апатитів із гранітоїдних порід.

Як видно на рис. 1, *b, c*, апатити із габроїдів і сієнітових порід мають певні відмінності у концентрації та розподілі елементів-домішок. Найнижчий вміст REE властивий апатитам з габроїдів і піроксенітів цих комплексів (1404—5777 ppm) (рис. 1, *b*). Тоді як у сієнітах, особливо тих, що є найпізнішими диференціатами в межах окремого комплексу, апатити характеризуються найвищою концентрацією REE (до 38846 ppm) та Y (до 2975 ppm) (рис. 1, *c*). Відповідно, і найнижчі значення $(La/Yb)_N$ 15—22 спостерігаються в апатитах із менше диференційованих габроїдів (з певним відхиленням показника апатиту з піроксеніту Покрово-Кириївського масиву ($(La/Yb)_N = 51$)). Хоча досить низькі показники значення $(La/Yb)_N$ спостерігаються і в апатитах із сієнітів Великовисківського та Давидківського масивів.

Апатит із піроксеніту Покрово-Кириївського масиву відрізняється від меланократових порід габро-сієнітової формації також незначною негативною Eu-аномалією ($Eu/Eu^* = 0,90$), пониженою концентрацією REE та підвищеною — Sr, що вказує на незначну диференційованість цих піроксенітів (табл. 2; рис. 1, *b*). Ранню кристалізацію останніх підтверджує і суттєве переважання LREE та підвищена концентрація Sr (порівняно з апатитами габроїдів інших масивів габро-сієнітової формації). За геологічними даними, такі піроксеніти і перидотити (залізистість 0,39 і 0,34 відповідно) вважають першою інтрузивною фазою Покрово-Кириївського масиву і відносять до найбільш ранніх порід.

Кристалізація габроїдів Октябрського і Південно-Кальчицького масивів відбувалася із високозалізного диференційованого магматичного розплаву і супроводжувалася значним

фракціонуванням плагіоклазу, що підтверджується глибокими негативними Eu-аномаліями ($Eu/Eu^* = 0,39—0,42$) у спектрах REE (рис. 1, *b*) та меншими значеннями $(La/Yb)_N$ в апатитах з цих порід. Проте у збагаченому апатитом та ільменітом олівіновому габро Південно-Кальчицького масиву порівняно невелика (рис. 1, *b*) негативна Eu-аномалія ($Eu/Eu^* = 0,74$) та понижена концентрація REE в апатиті. На наш погляд, це обумовлено кумулятивною природою цих габро і більш ранньою кристалізацією апатиту в них. Рудні габроїди Давидківського масиву характеризуються високим (0,72—0,76) коефіцієнтом залізистості ($K_{зал} = Fe/(Fe + Mg)$), але мають незначну негативну Eu-аномалію в породі ($Eu/Eu^* = 0,78$), що обумовлено їхньою кристалізацією без інтенсивного польовошпатового фракціонування. Апатити цього масиву характеризуються значними Eu-аномаліями, які, очевидно, спричинені кристалізацією апатиту на завершальних стадіях. Вірогідно, що для габро Давидківського масиву, як і для габро АРГП, буде проявлятися тенденція до поступового зменшення P_2O_5 в породі зі зниженням Eu/Eu^* в апатитах (принаймні це впливає з отриманих даних).

Деякі інші геохімічні особливості встановлені в апатитах із сієнітових порід. А саме: підвищена концентрація REE, глибші негативні Eu-аномалії (рис. 1, *c*), особливо для апатитів із фаяліт-геденбергітових кварцвмісних сієнітів Південно-Кальчицького і Великовисківського масивів ($Eu/Eu^* = 0,19$). Апатити з останніх характеризуються значною концентрацією REE та найбільшою — Y (і, відповідно, HREE) (рис. 2, *b, f*; табл. 2). Подібні геохімічні особливості (висока концентрація Y і REE та низька — Sr) також встановлено в апатитах із гранітів і гранітних пегматитів [15]. Вірогідно, що сієніти згаданих масивів кристалізувалися із залишкових високодиференційованих порцій магматичних розплавів, на що вказує і вкрай низька магнезійність цих порід та їхніх темноколірних мінералів. Винятком є апатит із монцосієніту Південно-Кальчицького масиву (останній відрізняється від фаяліт-геденбергітових кварцвмісних сієнітів підвищеним вмістом фосфору 0,6—1,3 % P_2O_5 , підвищеною магнезійністю і низькою лужністю, високим вмістом Sr, Ba і низьким — Zr, Nb, Y і REE), який за подібних значень Eu/Eu^* (0,19) має низьку концентрацію REE і

підвищену — Y та HREE ($(La/Yb)_N = 1,5$). Дещо інакшим є апатит із сієніту Давидківського масиву, який за суттєвої негативної Eu-аномалії характеризується низьким вмістом REE. Такий сієніт хоча і належить до високозалізистих різновидів ($K_{зал} = 0,91$), проте кристалізувався із малодиференційованої порції розплаву (у породі $Eu/Eu^* = 0,85$), що не акумулювала значної кількості некогерентних елементів. Втім не виключено можливість (за петрографічними даними) більш ранньої кристалізації іншого мінералу-концентратора REE (титаніт), що могло збіднювати залишковий розплав на ці елементи. На формаційну приналежність цього масиву і його генетичну спорідненість з Коростенським плутоном вказано вище.

У мезократових (до меланократових) нефелінвмісних (пуласкітах) і безнефелінових лужних сієнітах, які утворюють округлий шток в центрі Октябрського масиву, апатити також мають підвищену концентрацію REE, проте для них характерні і вищі значення Eu/Eu^* (0,61—0,76). Помірні негативні Eu-аномалії в апатитах пуласкітів, очевидно, вказують на їх кристалізацію із окремої (більш ранньої та менше диференційованої) порції магматичного розплаву. Підтвердженням цього є підвищена концентрація фосфору (0,40—0,54 % P_2O_5), стронцію (630—1982 ppm) та барію (1621—6414 ppm) у пуласкітах, що вирізняє їх з-поміж інших лужних і нефелінових сієнітів Октябрського масиву [8]. Можливо, що апатити із найбільш пізніх сієнітових диференціатів (пегматоїдних маріуполітів, егіринових мікрофойяїтів і евідіалітових фонолітів) цього масиву також характеризуються високими значеннями концентрації REE та Y за понижених Sr (результати мікрозондових досліджень) і наявністю у спектрах REE цих порід глибоких негативних Eu-аномалій. Аргументом на користь такого припущення є результати попередніх досліджень апатиту із цих порід [10], що дозволили виявити значну негативну Eu-аномалію (0,33) в апатиті з маріуполіту Октябрського масиву. Досить суттєва негативна Eu-аномалія (0,11—0,43) відмічена цими дослідниками і для апатитів з підвищеним вмістом REE та Y-apatитів з пегматоїдних сієнітів і граносієнітів Південно-Кальчицького масиву [10]. Хоча на даному етапі досліджень виділення апатитових концентратів із таких порід ускладнюється як

надзвичайно низькою його кількістю (або його відсутністю), так і труднощами отримання чистих концентратів через наявність флюориту.

В результаті мікрозондових досліджень в апатитах із маріуполітів Октябрського масиву зафіксовано до 0,42 % SrO, а в апатитах із пегматоїдних сієнітів і граносієнітів Південно-Кальчицького масиву — 0,20, хоча апатити цих масивів і мають значні концентрації REE. За даними *ICP-MS*, концентрація стронцію, як і REE, значно варіює: від 8 ppm в апатиті з сієніту Великовисківського масиву до 3670 ppm в мезократовому сієніті Октябрського масиву (табл. 2). Загалом, спостерігається зниження його концентрації зі зменшенням Eu/Eu^* або вмісту REE (рис. 2, *d, g*), хоча така закономірність, можливо, через малу кількість результатів аналізів, не проявлена в апатитах Південно-Кальчицького масиву. Практично для всіх апатитів характерна позитивна кореляція між Sr і $(La/Yb)_N$ (рис. 2, *c*). На концентрацію Sr, як і REE та Y, в апатитах, окрім фізико-хімічних особливостей магматичного розплаву, з якого кристалізуються вмісні породи, значно впливає вміст P_2O_5 та коефіцієнт їх агпаїтності (особливо для сієнітових диференціатів). Так, загальною особливістю апатитів габро-сієнітових комплексів є зростання концентрації Y та REE (особливо це характерно для сієнітових порід) за зменшення Eu/Eu^* (рис. 2, *b, f*). Можливо, цим пояснюється загальна тенденція до зменшення концентрації Sr і збільшення — REE та Y як в апатитах, так і у вмісних породах, від меланократових до сієнітових різновидів. У останніх під час кристалізаційної диференціації відбувається накопичення некогерентних елементів (REE, Y), що спричиняє підвищений їх вміст у апатитах.

Апатит у масивах лужно-ультраосновної формації УЩ. У лужно-ультраосновних породах УЩ апатит належить до найбільш розповсюджених акцесорних мінералів, а часто стає і породоутворювальним. Підвищена концентрація фосфору в лужних силікатних породах та генетично пов'язаних з ними карбонатитах є характерною особливістю більшості лужно-ультраосновних і карбонатитових масивів світу.

Апатит із лужних порід та карбонатитів України вже неодноразово ставав предметом дослідження. Проте це стосується переважно апатиту Чернігівського карбонатитового масиву [3, 9, 11]. Із лужних порід західної частини УЩ іншими дослідниками раніше було

вивчено лише деякі спектроскопічні особливості апатиту із Проскурівського масиву (Побужжя) (Царовский и др., 1980).

Розподіл фосфору в однотипних породах із різних масивів лужно-ультраосновної формації УЩ має неоднорідний характер і, очевидно, регіональні особливості. Так, у карбонатах, фоскоритах і твейтозит-піроксенітах Чернігівського масиву апатит міститься в породоутворювальній кількості. Підвищеною апатитомістністю характеризуються також інші меланократові силікатні породи цього масиву, зокрема лужні піроксеніти та ійоліт-мельтейгіти, в яких вміст апатиту може досягати породоутворювальної кількості. У твейтозитах концентрація P_2O_5 досягає 11,8 %. Проте найбільше апатиту спостерігалось у фоскоритах (до 28,56 % P_2O_5), хоча значні концентрації фосфору також відомі в рингітах (до 16,1 % P_2O_5) та бекфорситах (до 10,9 %) масиву [4, 8]. Як відомо, до карбонатитів Чернігівського масиву приурочене Новополтавське апатит-рідкіснометалеве родовище [12]. Воно є найбільшим родовищем такого типу в Україні, де окрім апатиту містяться промислові чи підвищені концентрації пірохлору, гатчетоліту, колумбіту, церієвого фергусоніту, монациту, баделейту, циркону, молібденіту тощо.

У лужно-ультраосновних масивах Дністрово-Бузького району УЩ наявність карбонатитів поки що не доведена, але лужні силікатні породи також мають підвищений вміст фосфору, переважно не вище від 1 % P_2O_5 . Породоутворювальні концентрації апатиту відмічено тільки в окремих різновидах піроксенітів цих масивів у приконтактних з фенітами зонах. Підвищений вміст фосфору зафіксовано також у меланократових твейтозитах Проскурівського масиву (до 5,04 % P_2O_5). У периферичній зоні останнього однією свердловиною було розкрито брекчієподібну породу, зцементовану кальцитом із підвищеним вмістом апатиту (до 20 %). Водночас інтрузії якупірангітів і мельтейгітів (Городницька і Плумчанська) Північно-Західного блоку УЩ характеризуються надзвичайно низькою, як для такого типу порід, концентрацією фосфору — зазвичай 0,1—0,2 % P_2O_5 , рідше — до 0,40.

За концентрацією фтору всі проаналізовані апатити із масивів лужно-ультраосновної формації УЩ належать до фтороapatитів. У апатиті Чернігівського масиву зафіксовано найвищу його концентрацію (до 4 % F) [8]. У Проску-

рівському і Антонівському масивах концентрація фтору в апатитах змінюється в межах 2,1—2,8 і 2,0—3,2 % відповідно. Крім того, в цих апатитах постійно фіксували підвищену концентрацію REE. Особливо значні варіації вмісту останніх характерні для Чернігівського масиву (0,8—11,0 % REE_2O_3) [3, 8, 9, 11], тоді як в апатитах Проскурівського і Антонівського масивів — лише до 2 % REE_2O_3 .

Як показують наші дослідження, для апатитів більшості порід лужно-ультраосновної формації УЩ характерні значні концентрації REE, Sr за пониженої ролі Y. У проаналізованих зразках найбільшу концентрацію REE виявлено в апатиті із лужного сієніту Чернігівського масиву. Проте в цьому масиві трапляються апатити зі значно вищим вмістом REE (до 11 % REE_2O_3), що мають специфічні особливості. На жаль, через недостатню кількість матеріалу ми не змогли виконати дослідження таких апатитів за допомогою *ICP*.

Характерною особливістю всіх проаналізованих апатитів із порід лужно-ультраосновної формації УЩ є значне переважання LREE над HREE. Так, найбільші значення $(La/Yb)_N$ спостерігаються в апатитах Чернігівського масиву, а максимальне отримане в апатиті із лужного сієніту (156). У карбонатитах цього масиву простежуються значні варіації $(La/Yb)_N$ (50—140). Судячи з опублікованих раніше матеріалів, у апатитах із карбонатитів Чернігівського масиву концентрація LREE може бути ще більшою, а співвідношення $(La/Yb)_N$ досягати 377 [3] і навіть 1013, за [11]. В апатитах Проскурівського масиву $(La/Yb)_N$ зменшується від мельтейгітів (93) до нефелінових сієнітів (81) за незначної варіації концентрації Y (200—187 ppm). Подібні закономірності притаманні й апатиту з Антонівського масиву, де $(La/Yb)_N$ помітно знижується від якупірангіту (63) до нефелінового сієніту (33), що позитивно корелює зі зростанням концентрації Y (від 200 до 336 ppm).

Незважаючи на різну концентрацію REE, хондритнормовані спектри REE апатитів із різних типів порід лужно-ультраосновної формації зберігають майже рівну лінію без значних негативних Eu-аномалії (рис. 1, *d*) і мають приблизно однаковий кут нахилу. Особливо це характерно для Чернігівського масиву, де фіксуються найменші негативні Eu-аномалії ($Eu/Eu^* = 0,92—1,01$). В апатитах цього масиву значення Eu/Eu^* суттєво не змінюєть-

ся і є майже однаковим у лужних силікатних породах і карбонатитах. Подібним до апатитів Чернігівського масиву виявився і апатит із родовища Коашва, для якого також характерний рівний спектр із суттєвим зростанням від Lu до La та незначною позитивною (1,05) Eu-аномалією. Проте хібінський апатит має значно вищу концентрацію Sr. Для Чернігівського комплексу простежується певна залежність між значеннями Eu/Eu^* в апатиті і вмістом фосфору в породі. Так, зі збільшенням концентрації останнього зменшується (хоча і не суттєво) значення Eu/Eu^* . Для апатитів із лужних порід Дністрово-Бузького району УЩ простежується зниження Eu/Eu^* від нефелінових сієнітів до більш меланократових різновидів порід (лужні піроксеніти, мельтейгіти) і не характерна кореляція між Eu/Eu^* і вмістом фосфору у породі.

Найявні в літературі дані щодо розподілу REE в апатитах із лужно-ультраосновних порід та генетично зв'язаних з ними карбонатитах вказують на те, що негативні Eu-аномалії не властиві хондритнормованим спектрам цього мінералу в більшості карбонатитових комплексів світу [1, 15, 17, 19, 20, 22, 24, 26]. Апатити лужно-ультраосновної формації УЩ мають і найвищий серед проаналізованих зразків вміст Sr за помірного — Y (рис. 1, *d*; 2, *b*, *c*, *g*, *h*). Відзначена геохімічна особливість останніх суттєво відрізняє їх від апатитів габро-сієнітової формації та P-Fe-Ti родовищ АРГП УЩ. Як і Eu/Eu^* , вміст REE в апатитах із Чернігівського комплексу також залежить від вмісту фосфору у породах. Так, апатит з лужного сієніту (0,12 % P_2O_5) має підвищену концентрацію REE (21773 ppm), тоді як апатит з багатого на цей мінерал бефорситу (5,8 до 10,4 % P_2O_5) має значно нижчий вміст REE (4661 ppm). Така закономірність спостерігалась і в експериментальних роботах з визначення коефіцієнта розподілу REE між апатитом і карбонатитовим розплавом ($D_{REE}^{Ap/Carbon}$) [21]. За результатами останніх виявлено суттєве зростання $D_{REE}^{Ap/Carbon}$ зі зменшенням фосфору у розплаві. Хоча концентрація REE в апатитах контролюється не лише типом породи і концентрацією в ній фосфору, а й вмістом кремнезему і кальцію. Наприклад, апатит у рингітах Чернігівського масиву відзначається високим вмістом REE за високого вмісту фосфору в цих породах [8]. Проте ці породи мають і значну концентрацію SiO_2 (до 38 %), що

також може сприяти концентрації REE в апатиті [21].

У лужних породах Дністрово-Бузького геоблоку УЩ концентрація REE в апатитах нижча та суттєво не змінюється в залежності від типу порід (меланократові — якупірангіти, лужні піроксеніти, мельтейгіти; лейкократові — нефелінові та лужні сієніти). Однак в апатитах з більш диференційованих нефелінових сієнітів прослідковується деяке збільшення концентрації HREE.

Отримані дані щодо розподілу Sr в апатитах показують, що концентрація останнього збільшується з вмістом REE і позитивно корелює зі значенням співвідношення $(La/Yb)_N$ (рис. 2, *c*, *g*). Крім того, простежується зниження вмісту Sr зі зменшенням Eu/Eu^* . Очевидно, що вплив на концентрацію Sr в апатиті має і коефіцієнт агпатитності вмісної породи (в деяких породах високий коефіцієнт агпатитності обумовлює суттєве зростання вмісту Sr). Підвищений вміст Sr спостерігається в апатитах силікатних порід і карбонатитів Чернігівського масиву. Найвища його концентрація зафіксована у рідкісноземельних апатитах масиву. Так, за різними даними в таких апатитах встановлено до 3,2 % (8,55 % REE_2O_3) (Воробьев, 2000) і 4,25 % SrO (11,0 % REE_2O_3) [9]. У найбагатших на стронцій карбонатитах цього масиву (до 5 % у породі, до 8 — у кальциті) виявлено також багаті на Sr (4,37 % SrO) і REE (7,34 % REE_2O_3) апатити з підвищеним вмістом натрію (до 1,41 % Na_2O) — Na-REE апатити.

Певною мірою до апатитів із порід лужно-ультраосновної формації подібні апатити із родовищ Хібінського масиву. Однак в останньому апатити характеризуються значно вищою концентрацією Sr [1]. Проаналізований нами концентрат апатиту із родовища Коашва виявився подібним (рис. 1, *d*) за результатами раніше опублікованих ICP-MS аналізів до апатитів з Хібін [1]. Подібність хондритнормованих спектрів REE в апатитах лужно-ультраосновних комплексів УЩ і Кольського п-ва, очевидно, вказує не лише на подібність первинних магматичних розплавів, а і на аналогічні механізми їх диференціації та кристалізації.

Для апатитів деяких карбонатитових комплексів спостерігається суттєве зростання концентрації Y зі збільшенням REE [16, 20]. Проте концентрація Y у проаналізованих нами апатитах не має суттєвих варіацій і залиша-

ється близькою в різних типах порід (виокремлюється лише апатит із найвищою концентрацією REE із лужного сієніту Чернігівського масиву, табл. 2; рис. 2, *f*). Не простежується залежність між вмістом Y і Eu/Eu^* (рис. 2, *b*). Проте в апатитах з високим вмістом REE (до 11 %) концентрація Y також зростає, хоча не так інтенсивно, як в апатитах габро-сієнітової формації (рис. 2, *f*). Невиразність кореляції у співвідношенні Y і REE (рис. 2, *f*) може бути обумовлена недостатньою кількістю вимірювань і нерівномірним опробуванням апатитів із різних типів порід лужно-ультраосновної формації УЩ.

Апатит в метагаброїдах. У межах УЩ метагаброїди з підвищеною концентрацією фосфору відомі в двох масивах — Голосківському і Тропівському. Найбільш вивченим є Голосківський рудопрояв (Вінницька обл.). До олівінових різновидів "піроксенітів" цього прояву приурочено найвищі концентрації апатиту (до 10—20 %) [7].

За даними хімічних аналізів, у апатиті Голосківського рудопрояву окрім кальцію і фосфору відмічено, мас. %: SiO_2 — 0,05—0,66; Na_2O — 0,21—0,76; REE_2O_3 — 0,36—0,51; F — 1,58—2,30; Cl — 0,02—0,16. В апатиті цього рудопрояву встановлено підвищений, порівняно з габроїдами інших масивів, вміст Sr (2837 ppm) та нижчий, порівняно з даними хімічного аналізу — REE (2383 ppm), низький — Y (119 ppm). Такі геохімічні особливості апатиту з цих метагаброїдів виділяють його з-поміж рудоносних габроїдів АРГП (вища концентрація Sr) та роблять відмінним від апатитів меланократових порід габро-сієнітових масивів (низька концентрація Y) (рис. 2, *c, d*). Можливо, що такі метагаброїди є похідними магм типу шошонітів, для яких властиві висока концентрація Sr та Ba і низька — Nb та Ta. Ці геохімічні характеристики частково подібні до таких апатиту з піроксеніту Покрово-Киріївського масиву. На низький ступінь диференціації та, очевидно, кумулятивну природу апатитоносних піроксенітів Голосківського рудопрояву вказує і найвища серед порід цього масиву магнезійність порід (76 %) та темнокірних мінералів [7].

Концентрація REE в апатиті з Голосківського рудопрояву близька до такої в апатитах з піроксеніту і мезо- та меланократових олівінових габроїдів Федорівського і Стремигородського родовищ. Проте, як згадано вище, по-

рівняно з двома останніми, а також апатитом із габроїдів габро-сієнітових масивів, апатит метагаброїдів відрізняється підвищеною концентрацією Sr та пониженою — Y і HREE. Як і розглянуті вище апатити з порід габро-сієнітової формації та P-Fe-Ti родовищ УЩ, апатит Голосківського рудопрояву характеризується переважанням LREE (рис. 1, *a*). Підвищене значення $(La/Yb)_N$ (57,91) разом з порівняно незначною негативною Eu-аномалією ($Eu/Eu^* = 0,77$) також вказують на меншу диференційованість апатитоносних метапіроксенітів цього рудопрояву, ніж в інших габроїдах УЩ. Ці геохімічні відмінності апатиту Голосківського рудопрояву пояснюються специфічним для УЩ типом вихідних розплавів, з яких формувалася розшарована серія цього рудопрояву. На відміну від титанистих габроїдів, пов'язаних з АРГП УЩ і материнських для розглянутих вище апатит-ільменітових родовищ, для Голосківського рудопрояву вихідною магмою, очевидно, була низькотитаниста магма типу шонкінітів-абсарокітів.

Апатит кальцифірів. Апатит у кальцифірах як акцесорний мінерал трапляється порівняно часто. Відома низка апатитоносних рудопроявів (Троянківське, Казанківське, Лукашівське), проте родовищ у зв'язку з кальцифірами в межах УЩ не виявлено. Нами проаналізовано два концентрати апатиту з кальцифірів Троянківського рудопрояву (колекція В.В. Рябокonia). Апатит наявний у цих породах у підвищеній кількості (2—3 %). На контакті так званих габро-норитів (кристалосланців ?) і жильних плагіогранітів відмічаються скупчення апатиту (до 5 %). У корках вивітрювання вміст апатиту зростає до 9 % (іноді фіксується до 18 % P_2O_5). Вважають, що апатит у цих рудоносних кальцифірах має метасоматичне походження, хоча ми схильні вважати його первинно осадовим (за даними попередніх дослідників — звіти геологічних експедицій та результати ізотопно-геохімічних досліджень).

Вміст REE (108—147 ppm) у монофракція апатиту кальцифірів виявився найнижчим серед апатитів з інших типів апатитоносних порід УЩ. Досить низька також концентрація Sr (46—89 ppm) та Y (41—69 ppm). За такими геохімічними ознаками вони різко відрізняються від апатитів карбонатитів (або карбонатних порід подібного мінерального складу) (рис. 2, *a—h*). Незвичним і несподіваним вия-

вився також спектр REE цих двох апатитів (рис. 1, *d*): майже недиференційований із несуттєвими негативними Eu-аномаліями (0,93—0,81) і незначним збагаченням LREE ($(La/Yb)_N = 2,15—2,61$). На жаль, концентрація Sr в кальцитах не визначена, але, за даними В.В. Рябокonia (архів відділу петрології), його вміст у апатитоносних кальцифірах дуже низький (0,001—0,01 %), трохи більший ніж в апатиті. Хондритнормовані спектри REE подібних форм характерні для деяких архейських порід осадового походження (Тейлор, Мак-Леннан, 1988). Судячи зі значення $^{87}Sr/^{86}Sr$ (0,705 в апатиті і 0,706 в кальциті), певну роль у формуванні цих кальцифірів відігравав стронцій корового походження. Хоча для подібних кальцифірів можна було б очікувати і вищого значення цього співвідношення (до 0,716—0,724). Можливо, такі порівняно невисокі значення $^{87}Sr/^{86}Sr$ в апатитах із кальцифірів Троянківського рудопояву зумовлено древнім (архейським ?) віком цих порід.

Обговорення та висновки. Отримані ICP-MS дані з розподілу елементів-домішок у апатитах ще раз підтверджують його важливу роль як мінералу-індикатора умов кристалізації магматичних порід. На прикладі апатитів із п'яти типів порід різного генезису і формаційної приналежності отримані досить контрастні результати — концентрації та особливості розподілу характерних елементів-домішок. Показано, що апатит може суттєво відрізнитися за значеннями вмісту REE, Y і Sr, за формою хондритнормованих спектрів REE, Eu/Eu^* і $(La/Yb)_N$ співвідношеннями залежно від генетичної належності до певної асоціації (формації) порід. Важливими чинниками, що впливають на геохімічні характеристики апатитів, є хімічний склад вихідного магматичного розплаву, з якого кристалізується порода, ступінь його диференційованості і механізм кристалізації, насиченість системи фосфором, послідовність і час кристалізації мінералів, фізико-хімічні параметри магматичної системи.

Зв'язок геохімічних особливостей апатиту з формаційною належністю вмісних порід є досить показовим, навіть на невеликому за обсягом аналітичному матеріалі, що його викладено в цій статті. Інформативними в цьому плані є хондритнормовані спектри REE. Форми їх для апатитів з різних масивів рудоносних габроїдів Коростенського та Корсунь-

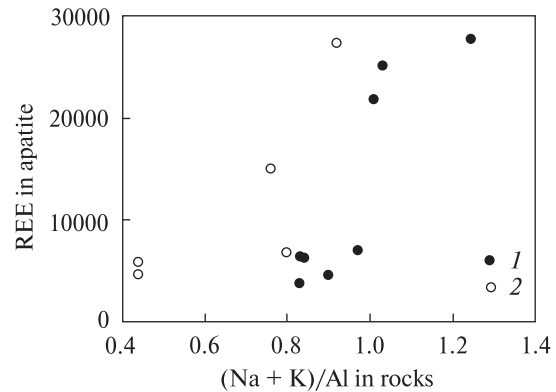


Рис. 5. Залежність концентрації REE в апатитах від коефіцієнта апатитності вмісних порід. Масиви: 1 — Чернігівський (дані ICP-MS і мікрозондових досліджень); 2 — Октябрський

Fig. 5. The correlation between REE concentration in apatites and apatite coefficient of host rocks. Massifs: 1 — Chernigivka (data ICP-MS and microprobe analyses); 2 — Oktyabrsky

Новомиргородського плутонів суттєво не відрізняються, що вказує на подібний склад вихідних розплавів і механізм їх кристалізації. Геохімічні особливості апатитів у таких масивах найкраще узгоджуються із механізмом кристалізаційної диференціації з інтенсивним польовошпатовим фракціонуванням. Кристалізаційна диференціація збіднених на REE та ітрій вихідних розплавів, очевидно, зумовлює несуттєві варіації вмісту цих елементів у апатитах із ранніх та пізніх диференціатів, ступінь диференційованості яких позначається на $(La/Yb)_N$, Eu/Eu^* в апатитах. Втім величина Eu/Eu^* в апатитах із габро АРГП не завжди відображає ступінь кристалізаційної диференціації та інтенсивність польовошпатового фракціонування, але й залежить від фугітності кисню в магматичній системі.

Серед відібраних концентратів апатиту найнижчий вміст REE, низьке значення $(La/Yb)_N$ та наявність у спектрах REE глибоких (та дуже глибоких) негативних Eu-аномалій властиві габроїдам АРГП і габро-сієнітових комплексів. Апатити із габроїдів різних формацій подібні за концентрацією Y, що обумовлює їх часткове перекриття на варіаційних діаграмах. Низька концентрація REE спостерігається і в апатиті з метагаброїдів, однак він відрізняється нижчим вмістом Y і вищим — Sr. Деяке зростання вмісту REE та Y характерне для апатитів із ільменітоносних (без титаномангнетиту) габроїдів АРГП у порівнянні з габроїда-

ми, які мають апатит-титаномагнетит-ільменітове або апатит-ільменітове зруденіння.

У масивах габро-сієнітової формації УЩ апатити мають значні варіації концентрації елементів-домішок, що відображає як багатofазність формування таких масивів, так і контрастні геохімічні характеристики різних за складом порід. Особливості еволюції геохімічного складу апатиту цієї формації, як і апатиту з рудоносних порід АРГП УЩ, пояснюються кристалізацією габро-сієнітових масивів за механізмом розшарованих інтрузій (з інтенсивним польовошпатовим фракціонуванням). Принаймні з цим узгоджується поглиблення в апатитах негативних Eu-аномалій від ранніх меланократових порід до сієнітових диференціатів (окрім малодиференційованих сієнітів, що кристалізувалися одразу після габро і перидотитів). У цьому ж напрямку зростає концентрація REE та Y, зокрема у апатитах з високодиференційованих (Eu/Eu* = 0,19) сієнітів. Спектри REE апатитів із таких сієнітів мають суттєві негативні Eu-аномалії за постійного переважання LREE, хоча частка HREE пропорційно зростає зі збільшенням вмісту REE. Незначні негативні Eu-аномалії (підвищені значення Eu/Eu*) характерні лише для апатитів із ранніх меланократових порід (деякі з них мають кумулятивне походження). На концентрацію цих елементів в апатитах впливає як диференційованість вмісних порід, так і коефіцієнт агаїтності (особливо в породах з підвищеним вмістом лугів). Проте загальна тенденція в зростанні вмісту некогерентних елементів та зменшення концентрації Sr (від ранніх інтрузивних фаз до найбільш пізніх) в апатитах може порушуватися, якщо такі сієніти кристалізувалися з окремих порцій магматичного розплаву, як це встановлено для апатитів із пуласкітів Октябрського масиву. Очевидно, що на кристалізацію апатиту впливає також контамінованість глибинних розплавів коровим матеріалом [6]. Для деяких масивів виявлено, що у приконтактовій частині з кварцвмісними породами (гранітоїдами і, особливо, кварцитами) інтенсивно виділяється апатит. Кристалізація останнього відбувається як в ендоконтактових частинах інтрузії, так і екзоконтактових фенітових ореолах (маганітах масиву Маган Маймеча-Котуйської провінції).

За наявними даними, в масивах габро-сієнітової та лужно-ультраосновної формації

простежується певна закономірність між концентрацією REE в апатитах та коефіцієнтом агаїтності породи (K_{ar}) (рис. 5). Підвищена агаїтність ($K_{ar} \geq 1$) породи, вочевидь, призводить до інтенсифікації процесів гетеровалентного ізоморфізму в апатиті, що проходить за двома основними схемами — бритолітовою ($REE^{3+} + Si^{4+} \leftrightarrow Ca^{2+} + P^{5+}$) і беловітовою ($REE^{3+} + Na^{+} \leftrightarrow 2Ca^{2+}$). Апатити з такими схемами ізоморфізму характерні для агаїтових порід Ілімаусацького масиву (Ronsbo, 1989, 2008).

Прикладом позитивної кореляції між K_{ar} породи і вмістом REE в апатиті може бути Чернігівський масив, де в канадіті ($K_{ar} = 0,83$) апатит містить 6420 ppm REE, а в лужному сієніті ($K_{ar} = 1,01$) — 21773 ppm. Крім того, рідкісноземельні апатити Чернігівського масиву, в яких фіксується, за різними даними, до 8,15—11,0 % REE_2O_3 , трапляються в агаїтових твейтозитах і ультраагаїтових рингітах ($K_{ar} = 5$). Отже, позитивна кореляція буде спостерігатися між K_{ar} породи і концентрацією Y та Sr в апатиті.

Можливо, саме міаскітовим характером лужних порід Проскурівського і Антонівського масивів можна пояснити відсутність апатитів з високою концентрацією REE, хоча позитивна кореляція між вмістом REE в апатиті і K_{ar} породи також простежується. За незначних розбіжностей у концентрації REE в апатиті з мельтейгіту і нефелінового сієніту (5200 і 5372 відповідно) Проскурівського масиву відмічаються і близькі показники K_{ar} для цих порід (0,86 і 0,94). Аналогічно, в апатиті з якупірангіту Антонівського масиву фіксується 4040 ppm REE ($K_{ar} = 0,58$), а з нефелінового сієніту — 4770 ($K_{ar} = 0,85$).

Подібна закономірність, імовірно, притаманна апатитам з габро та пуласкітів Октябрського масиву, які також належать до міаскітових різновидів ($K_{ar} = 0,44$ і 0,80 відповідно). Концентрація REE в апатитах із цих порід становить 5777 і 6792 ppm відповідно. В той же час у апатиті з маріуполіту цього масиву ($K_{ar} > 1$) вміст REE_2O_3 може досягати 14,46 %.

Апатити із лужно-ультраосновних порід і карбонатитів УЩ характеризуються найвищою концентрацією Sr і низькою — Y за підвищеного або високого вмісту REE. Зростання концентрації REE не супроводжується інтенсивним зростанням ітрію, як це спосте-

рігалось у габро-сієнітових масивах. Проте паралельне зростання вмісту REE та ітрію можливе в апатитах з високою концентрацією REE. Досить показовим елементом для розрізнення апатитів із лужно-ультраосновних комплексів і інших масивів є Sr, концентрація якого, хоча і має значні варіації в апатиті із лужно-ультраосновних порід, є найвищою серед усіх проаналізованих концентратів апатитів. Особливо контрастною є різниця між апатитами із карбонатитів і апатитами кальцифірів, для яких встановлено надзвичайно низький вміст REE, Y та Sr. Тенденція зростання концентрації Y зі зменшенням значень Eu/Eu^* , як це спостерігалось для габро-сієнітових масивів, в апатитах лужно-ультраосновних комплексів відсутня. На відміну від інших комплексів, апатит з яких проаналізовано, апатити лужно-ультраосновної формації УЩ містять суттєво більше LREE, а у хондритнормованих спектрах їх відсутні або слабо проявлені негативні Eu-аномалії. Відсутність або невиразність негативних Eu-аномалії характерна і для порід цієї формації. Такі закономірності у розподілі елементів-домішок в апатитах і породах лужно-ультраосновних масивів УЩ вказують, на наш погляд, на їх кристалізацію за іншим механізмом диференціації (ліквіація) магматичного розплаву (чи розплавів) за незначної ролі кристалізаційної диференціації та польовошпатового фракціонування.

Апатит з розвіданих родовищ України характеризується помірним і підвищеним вмістом REE (0,5–1,0 %), порівняно низьким — Sr (<1 %) та високим вмістом фтору (2,5–3,2 %). Ці апатити вигідно відрізняються від апатиту Хібінського масиву (з високою концентрацією Sr), з якого виробляють фосфатні добрива в Україні.

Виявлені особливості розподілу REE, Y і Sr можуть бути застосовані під час вирішення питань щодо генезису і приналежності апатиту до порід різних магматичних формацій у тих випадках, коли не з'ясована геологічна позиція або відібрано зразки з кори вивітрювання. Окрім того, геохімічні особливості апатиту в ендегенних родовищах і рудопроявах фосфору можна використовувати, разом з іншими геологічними даними, як мінералогічний критерій для пошуку і локалізації ділянок з промисловими концентраціями рудних мінералів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Арзамасцев А.А., Беа Ф., Арзамасцева Л.В., Монтеро П. Редкие элементы в минералах Хибинского массива как индикаторы эволюции процессов минералообразования : результаты исследования методом LA-ICP-MS // Геохимия. — 2005. — № 1. — С. 80—95.
2. Великославинский Д.А., Биркис А.П., Богатиков О.А. и др. Анортозит-рапакивигранитная формация Восточно-Европейской платформы. — Л. : Наука, 1978. — 296 с.
3. Вилькович Р.В., Пожарская Л.К. Редкие земли в кальцитах и апатитах карбонатитов Черниговской зоны // Геохимия. — 1982. — № 4. — С. 511—518.
4. Глевасский Е.Б., Кривдик С.Г. Докембрийский карбонатитовый комплекс Приазовья. — Киев : Наук. думка, 1981. — 227 с.
5. Кривдик С.Г., Гуравський Т.В., Дубина О.В. та ін. Особливості речовинного складу Носачівського апатит-ільменітового родовища (Корсунь-Новомиргородський плутон, Український щит) // Мінерал. журн. — 2009. — 31, № 3. — С. 55—78.
6. Кривдик С.Г., Дубина О.В., Самчук А.І., Антоненко О.Г. Типохімізм апатиту із багатих ільменітових руд Корсунь-Новомиргородського і Коростенського анортозит-рапакивігранітних плутонів (Україна) // Там же. — 2012. — 34, № 1. — С. 76—80.
7. Кривдик С.Г., Дубина О.В., Юрчишин А.П. та ін. Новий тип апатитоносних габроїдів у Верхньому Побужжі // Там же. — 2007. — 29, № 1. — С. 23—34.
8. Кривдик С.Г., Ткачук В.И. Петрология щелочных пород Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1990. — 407 с.
9. Марченко Е.Я., Еременко Г.К., Русаков Н.Ф. и др. Апатит из карбонатитов юго-западной части Черниговской зоны Приазовья // Докл. АН УССР. — 1984. — № 2. — С. 22—25.
10. Марченко Е.Я., Пожарская Л.К., Нечелюстов Г.Н., Стрекозов С.Н. Типохимические особенности иттрийсодержащих редкоземельных фосфатов Приазовья (Украинский щит) // Минерал. журн. — 1995. — 17, № 6. — С. 3—13.
11. Марченко Е.Я., Проскурин Г.П. РЗМ в апатитах Украинского щита // Мінер. ресурси України. — 1999. — № 4. — С. 26—29.
12. Металлические и неметаллические полезные ископаемые. Т. 1. Металлические полезные ископаемые / Д.С. Гурский, К.Е. Есипчук, В.И. Калинин и др. — Киев-Львов : Центр Европы, 2005. — 785 с.
13. Царовский И.Д., Кравченко Г.Л., Демьяненко В.В. Феррогортонолитовые казанскиты Приазовья — новый для Украины тип интрузивных пород // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1990. — № 10. — С. 29—34.
14. Шумлянський Л.В. Варіації хімічного складу силікатних мінералів та апатиту Федорівського апатит-ільменітового родовища (Коростенський плутон) // Мінерал. журн. — 2007. — 29, № 1. — С. 5—22.

15. *Belousova E.A., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Fisher N.I.* Apatite as indicator mineral for mineral exploration : trace-element composition and their relationship to host rock type // *J. Geochem. Explor.* — 2002. — **76**. — P. 45—69.
16. *Brassines S., Balaganskaya E., Demaiffe D.* Magmatic evolution of the differentiated ultramafic, alkaline and carbonatite intrusion of Vuoriyarvi (Kola Peninsula, Russia). ALA-ICP-MS study of apatite // *Lithos.* — 2005. — **85**. — P. 76—92.
17. *Bühn B., Wall F., Bas M.J.* Rare-earth element systematics of carbonatite magma evolution // *Contribs Mineral and Petrol.* — 2001. — **141**. — P. 572—591.
18. *Charlier B.* Petrogenesis of magmatic iron-titanium deposits associated with Proterozoic massif-type anorthosites. — Univ. de Liège, 2007. — 165 p.
19. *Dawson J.B., Steele I.M., Smith J.V., Rivers M.L.* Minor and trace element chemistry of carbonates, apatites and magnetites in some African carbonatites // *Miner. Mag.* — 1996. — **60**. — P. 415—425.
20. *Hornig-Kjarsgaard I.* Rare earth elements in sövitic carbonatites and their mineral phases // *J. Petrol.* — 1998. — **39**, No 11/12. — P. 2105—2121.
21. *Klemme S., Dalpe C.* Trace-element partitioning between apatite and carbonatite melt // *Amer. Miner.* — 2003. — **88**. — P. 636—646.
22. *Nelson E.G.* Abundance and distribution of rare-earth element and yttrium in the rocks and minerals of the Oka carbonatites complex, Quebec // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 1975. — **39**. — P. 597—620.
23. *Owens B.E., Dymek R.F.* Fe-Ti-P-rich rocks and massif anorthosite : problems of interpretation illustrated from the Labrieville and St-Urbain plutons, Quebec // *Can. Miner.* — 1992. — **30**. — P. 163—190.
24. *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine : the key example of the Kola alkaline province / Ed. F. Wall, A.N. Zaitsev.* — London, 2004. — 498 p.
25. *Prowatke S., Klemme S.* Trace element partitioning between apatite and silicate melt // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 2006. — **70**. — P. 4513—4527.
26. *Prins P.* Apatite from African carbonatites // *Lithos.* — 1973. — **6**. — P. 133—143.
27. *The Rogaland Intrusive Massifs — an excursion guide // Norg. geol. unders. rep.* — 2001. — 029. — 139 p.

Надійшла 19.03.2012

*А.В. Дубина, С.Г. Кривдик, А.И. Самчук,
О.П. Красюк, Ю.А. Амашукели*

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
REE, Y И Sr В АПАТИТАХ ЭНДОГЕННЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ УКРАИНСКОГО ШИТА
(ПО ДАННЫМ ICP-MS)**

В статье представлены результаты исследования апатита с целью изучения его геохимических характеристик и возможности применения в качестве минерала-индикатора условий рудообразования. Для определения значений концентрации характерных элементов-примесей (REE, Y, Sr) апатиты из разных типов эндогенных месторождений и рудопроявлений

фосфора Украинского щита проанализированы с помощью метода ICP-MS. Проанализированы апатиты из массивов габбро-сиенитовой и щелочно-ультраосновной формаций Украинского щита, в породах которых наблюдается повышенная концентрация фосфора или комплексное оруденение, а также из P-Fe-Ti месторождений в пределах анортозит-рапакивигранитных плутонов, апатитоносных метагабброидов и кальцифиров. Показано, что апатиты из месторождений разной формационной принадлежности существенно различаются по концентрации элементов-примесей и форме хондритнормированных спектров REE. Наиболее высокая концентрация REE характерна для апатитов щелочно-ультраосновной и габбро-сиенитовой формаций. В апатитах щелочно-ультраосновных пород и карбонатитов выявлено самое высокое содержание Sr и низкое — Y, а в апатитах из габбро-сиенитовых массивов наоборот. Хондритнормированные спектры REE в апатитах из щелочно-ультраосновных пород и карбонатитов имеют равные линии с отсутствующими или незначительными отрицательными Eu-аномалиями и высокие значения $(La/Yb)_N$. В габбро-сиенитовых комплексах спектры REE апатитов характеризуются существенными отрицательными Eu-аномалиями при повышенной роли HREE. Незначительные отрицательные Eu-аномалии присущи лишь ранним пироксенитам, слабодифференцированным (или кумулятивным) габброидам или сиенитам, кристаллизовавшимся из отдельных порций магматического расплава. Низкие значения концентрации REE отмечены в апатитах P-Fe-Ti месторождений и метагабброидов, хотя в последних наблюдается повышенное содержание Sr. Апатиту из расслоенных интрузий габброидов анортозит-рапакивигранитных плутонов присущи умеренная концентрация Y и наиболее низкое среди габброидов значение $(La/Yb)_N$. Для апатитов из этих пород характерны также пониженные значения Eu/Eu^* . Особенно низкие Eu-аномалии выявлены в апатитах из существенно ильменитовых руд Носачевского месторождения и рудопроявления Пенizeвичи. Наиболее низкая концентрация REE и слабодифференцированные спектры с незначительными отрицательными Eu-аномалиями выявлены в апатитах из кальцифиров Троянского рудопроявления. Полученные значения концентрации Sr, REE, Y, величины $(La/Yb)_N$ и Eu/Eu^* в апатитах могут быть использованы для диагностики формационной принадлежности апатитоносных пород, условий минералообразования и типа их минерализации.

*O.V. Dubyna, S.G. Kryvdik, A.I. Samchuk,
O.P. Krasuk, Yu.A. Amashukeli*

**REGULARITY OF REE, Y AND Sr DISTRIBUTION
OF APATITES FROM ENDOGENIC DEPOSITS
OF THE UKRAINIAN SHIELD (ICP-MS STUDY)**

Results of investigation of apatite geochemistry and possibility of its use as mineral-indicator of conditions of ore formation are presented in this paper. In order to establish concentrations of the typical trace elements (REE, Y, Sr)

the apatites from different types of phosphorous endogenic deposits and ore-bearing rocks of the Ukrainian Shield were analyzed by means of *ICP-MS*. Apatites of gabbro-syenitic and alkaline-ultrabasic complexes of the Ukrainian Shield enriched in phosphorous or containing complex mineralization, as well as apatites from P-Fe-Ti deposits of anorthosite-rapakivi granite plutons, apatite-bearing metagabbro and calciphyres were studied. It is shown that apatites from different rock complexes are essentially different with respect to trace elements concentration and chondrite-normalized REE patterns. The highest REE concentrations are typical for apatites from alkaline-ultrabasic and gabbro-syenitic complexes. In apatites from alkaline-ultrabasic rocks and carbonatites the highest Sr and low Y concentrations were revealed while in apatites from gabbro-syenitic massifs concentrations of these elements have the opposite relationship. The chondrite-normalized REE patterns in apatites of alkaline-ultrabasic rocks and carbonatites are flat without or with negligible negative Eu-anomalies and high $(La/Yb)_N$. In gabbro-

syenitic complexes REE pattern of apatites are characterized by essentially negative Eu-anomalies and increased HREE. Small negative Eu-anomalies are typical only for earlier pyroxenites, low differentiated (or cumulative) gabbroids or syenites that crystallized from separate melt portions. Low REE contents are revealed in apatites from P-Fe-Ti deposits and metagabbro although in the latter the high Sr is observed. For apatites from layered gabbroic intrusions of anorthosite-rapakivi granite plutons moderate Y concentration, the lowest $(La/Yb)_N$ and low Eu/Eu* are typical. Unusually deep Eu-anomalies were found in apatites from essentially ilmenite ores of the Nosachiv deposit and Penizevichy occurrence. The lowest REE concentration and almost undifferentiated patterns with insignificant negative Eu-anomalies are displayed in apatites of calciphyres from Troyanka occurrence. The obtained data of Sr, REE, Y, $(La/Yb)_N$ and Eu/Eu* values from apatites can be used for diagnostics, genetical belonging of apatite-bearing rocks, mineral-forming conditions and their mineralization types.

УДК 553.3 : 550.4

Г.Б. Наумов¹, Т.К. Беркелиев², О.Ф. Миронова³

¹ Государственный геологический музей РАН
125009, г. Москва, Россия, ул. Моховая, д. 11, корп. 11
E-mail: naumov@sgm.ru

² ГПБ Нефтегаз Сервисиз
109028, г. Москва, Россия, Серебряническая наб., д. 29

³ Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского РАН
119991, ГСП-1, г. Москва, В-334, Россия, ул. Косыгина, 19

МЕТАСОМАТИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РУДООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ

На базе статистического анализа мировых данных о химическом и изотопном составе флюидных включений в минералах рудных месторождений и горных пород, сформированных в разных геодинамических обстановках, дана оценка возможных источников рудообразующих флюидов.

Гидротермальные системы возникают в тесной связи с процессами метаморфизма и ультраметаморфизма осадочных толщ.

Я.Н. Белевцев, 1985

В теориях эндогенного рудообразования одно из центральных мест всегда занимала проблема источника гидротермальных растворов и рудного вещества [10]. Большую часть XX в. явно господствовали представления о магматогенном источнике рудоносных растворов, отделяющихся от застывающих магматических расплавов в процессе их кристаллизации, для которых оставалось только "решить вопросы генетической связи гидротермальных месторождений с теми или иными типами изверженных пород" [29, с. 77]. Отсутствие таких связей объяснялось тем, что "общий путь гидротермальных растворов от магматического источника измеряется нередко несколькими километрами" [29, с. 147].

Значительно меньшей популярностью пользовались идеи метаморфогенного рудообразования. Не случайно в 1988 г. В.И. Смирнов

писал, что до недавнего времени "о рудоформирующей роли метаморфизма имелась сравнительно ограниченная информация, а к метаморфогенным месторождениям относилось лишь небольшое количество залежей железистых кварцитов, мраморов, кровельных сланцев" [31 с. 3]. Организационно это научное направление оформилось лишь в 1969 г., с момента создания Комиссии по метаморфогенному рудообразованию. Возглавил Комиссию Я.Н. Белевцев, приложивший максимум усилий к развитию этого направления [2], однако силы традиций и привычек существенно сковывали работы.

К концу XX в. быстрое развитие глобальной тектоники привело к появлению новой гипотезы: о существовании мантийных источников эндогенных флюидов и рудного вещества. Ее создатели "опустили" источник рудных элементов из коры в мантию: генерированные мантией плюмы приводят к возникновению крупных магматических рудообразующих сис-

тем, в которых происходит концентрирование типичных для верхней мантии рудных элементов [15].

В условиях существования диаметрально противоположных гипотез в ходе обобщения накапливающегося эмпирического материала возникли представления о конвергентности рудных месторождений [39], их полигенности и полихронности. В отечественной литературе принцип конвергентности месторождений впервые четко сформулировал В.И. Смирнов [35]. Он же ввел в учебный курс по рудным месторождениям понятия *полигенности* и *полихронности* [36].

Возможности математического моделирования, появившиеся в конце XX в., позволили получить новые данные о закономерностях взаимодействия в системе вода — порода [8]. Однако в этих работах "не рассматривается происхождение воды и генезис главных анионных компонентов растворов — хлора и углекислоты" [5], поскольку эти вопросы выходят за пределы возможностей данных методов [17].

За последнее время накопилось много новых эмпирических данных, результатов наблюдений и измерений, позволяющих вернуться к истокам существующих представлений и рассмотреть их с новых позиций. Особое место при этом принадлежит данным о флюидных включениях в минералах [24, 46].

Термобарическое поле рудообразования. С 1965 г. в ГЕОХИ РАН систематически формируются базы данных о физических параметрах и химическом составе флюидных включений в минералах различных геологических объектов, в том числе рудных месторождений. Они содержат результаты измерения физических и химических параметров, позволяющие восстановить значения температуры и давления, при которых образовались минералы-хозяева. В базу вносятся все оригинальные данные по изучению включений, полученные в Институте и опубликованные в литературе [18].

Фазовый состав включений в минералах (рис. 1) указывает на то, что подавляющее большинство эндогенных рудных месторождений формируется с участием флюидов, содержащих водную фазу с растворенными в ней солями.

Статистический анализ количественных данных о флюидных включениях в минералах позволяет получить надежные эмпирические

обобщения, характеризующие развитие рудообразующих процессов.

Термобарическое поле формирования гидротермальных образований, построенное на базе 4525 замеров сопряженных пар значений температуры и давления образования индивидуальных включений, наложенное на диаграмму фаций метаморфизма, отчетливо тяготеет к верхним областям поля пород земной коры (рис. 2), а область формирования рудных скоплений занимает еще более ограниченное поле.

Эти данные позволили дать количественную оценку понятия рудосферы как рудоносного слоя земной коры, который на период рудообразования "располагался субгоризонтально и примерно параллельно пенепленизированной поверхности палеорельефа" [26].

Максимально часто условия формирования гидротермальных рудных месторождений соответствуют области значений температуры 250 ± 50 °С и давления $1 \pm 0,5$ кбар.

Руды и магмы. Магматогенная концепция утвердилась после того, как П. Ниггли [43], поддержав эмпирическую классификацию рудных месторождений В. Линдгрена [42], перевернул ее, поставив в начало собственно магматогенные и пегматитовые месторождения и связав все, что не связано непосредственно с поверхностью земли, с магматогенными флюидами. Дальнейшее ее укрепление связано с дискуссией по статье Л. Грейтона [41]. Именно в таком виде эта классификация, с теми или иными вариациями, многократно тиражировалась в литературе [40, 3] и в большинстве учебных пособий [27, 45]. Наибольшее влияние эти работы имели среди американских геологов. В отечественной геологии существенное воздействие на развитие теории оказала вышедшая под редакцией А.Г. Бетехтина монография по проблемам магматогенного рудообразования [29].

Временной разрыв. Еще в схеме классической зональности У. Эммонса между становлением гранитов и началом высокотемпературного рудоотложения фиксировалась хорошо известная геологам-рудникам "пустая" минеральная зона. С возникновением методов геологической термометрии стали появляться количественные данные, показывающие, что между температурой застывания гранитного расплава и началом отложения руд существует температурный интервал (не менее 200 °С), в котором формируются безрудные минераль-

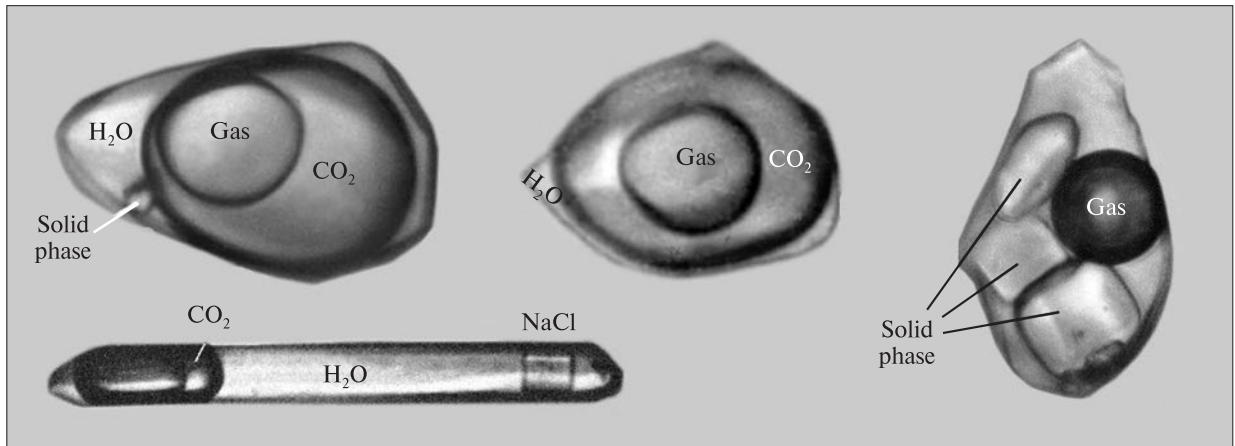


Рис. 1. Флюидные включения в гидротермальном кварце. Ув. 2000
 Fig. 1. Fluid inclusions in the hydrothermal quartz. $\times 2000$

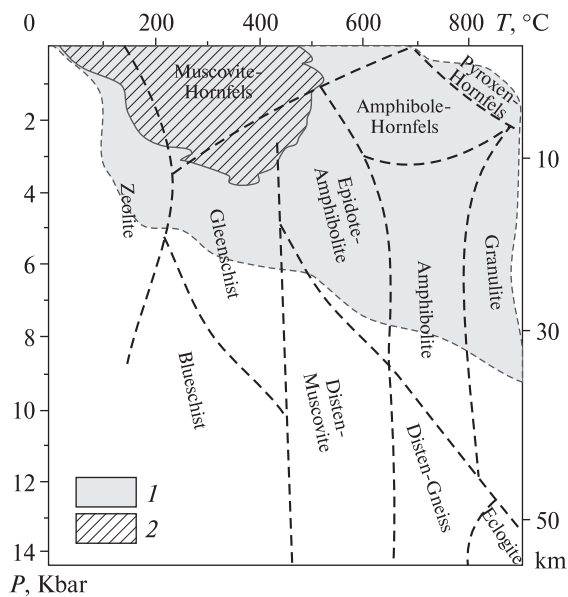


Рис. 2. Положение полей гидротермальной деятельности (1) и устойчивого гидротермального рудообразования (2), на диаграмме фаций метаморфизма (по Н.А. Добрецову и др., 1970)
 Fig. 2. The position of fields of the hydrothermal activity (1) and sustained hydrothermal ore forming processes (2), superimposed on a chart of metamorphism facies (according to Dobretsov et al., 1970)

ные ассоциации [21] (рис. 3). Температура, в отличие от давления, меняется достаточно медленно и для остывания требуется значительный промежуток времени. Идея отщепления рудных элементов от гранитных магм не объясняет разрыва между временем застывания магмы и началом процессов рудоотложения.

Определение возраста пород и руд с помощью методов изотопной хронологии все чаще

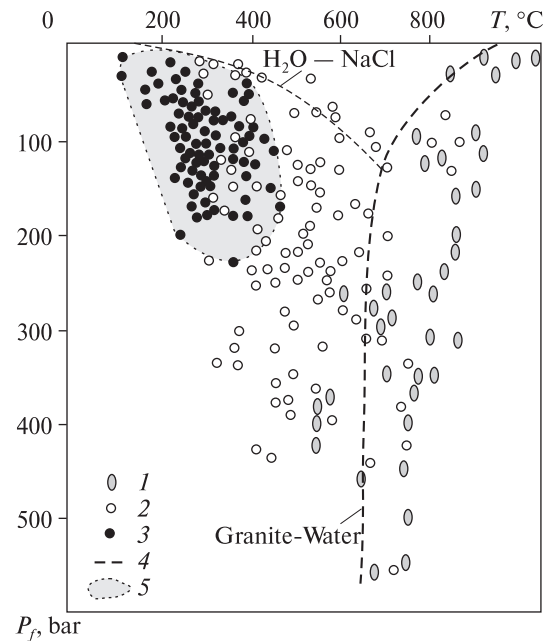


Рис. 3. PT -параметры, полученные для объектов месторождений олова, вольфрама и молибдена по включениям: 1 — расплавленным, 2 — флюидным дорудных стадий, 3 — флюидным рудных жил; 4 — линия равновесия гранит — H_2O , 5 — область $T-P$ рудоотложения
 Fig. 3. PT -parameters from fluid inclusions of the deposits of tin, tungsten and molybdenum: 1 — melt, 2 — fluid of pre-ore stages, 3 — fluid of ore veins; 4 — equilibrium line granite — H_2O , 5 — $T-P$ field of ore deposition

указывает на существенную возрастную разницу между интрузивными массивами и скоплениями рудного вещества, достигающую десятков и сотен миллионов лет. За это время в пространстве будущего месторождения обычно происходит формирование целого ряда высокотемпературных метасоматических и жильных минеральных новообразований,

нередко внедряются различные дорудные дайковые комплексы, происходит неоднократная смена тектонических деформаций.

Где находился все это время отщепившийся "магматогенный" раствор, остается загадкой. Любой геолог-рудник хорошо знает, что гранит, не подвергшийся постмагматическим изменениям, не перспективен в отношении поиска рудных скоплений. Как с практической, так и с теоретической точки зрения этот временной интервал достоин самого пристального внимания.

Водный баланс. Количество рудных элементов, содержащееся в интрузивных породах, вполне достаточно для формирования промышленных месторождений. Так 1 км³ гранита содержит в среднем ~5 млн т свинца и еще больше цинка и меди. Сложнее с количеством воды, необходимым для их мобилизации и переноса. По наиболее надежным оценкам содержание воды в гранитном расплаве не превышает 2÷5 % [34]. Данные статистического анализа расплавных включений во внутриконтинентальных расплавах кислого состава дают среднюю величину 2,6 мас. %, а аномально высокие значения едва превышают 5 %. Во всех других расплавах и геодинамических обстановках — ниже [19].

Для выноса этого свинца необходимо, чтобы его концентрация в растворе достигала 40 г/кг H₂O, что явно нереально. Экспериментальные определения коэффициентов распределения рудных элементов между расплавом и равновесным с ним флюидом ($K_f = C_{\text{фл}}/C_{\text{расп}}$) показывают, что реально магматический раствор может вынести из расплава не более первых и даже долей процентов металлов, содержащихся в расплаве. При коэффициенте распределения $K_f = 1$ и максимально возможном содержании воды из расплава может быть вынесено только 5 % содержащегося в нем рудного компонента (рис. 4).

Выше мы уже отмечали, что гидротермальный раствор представляет собой водно-углекислый флюид (см. рис. 1). В то же время в гранитном расплаве практически не содержится CO₂. Ее среднее содержание в континентальных гранитах составляет всего 0,014, а максимальное — 0,042 мас. % [22].

Направление миграции элементов. Более того, из этих данных следует, что такие элементы, как Ba, Sr, Pb, Mo, Sn, U, Th, характерные для связанных с гранитами рудных жил, должны

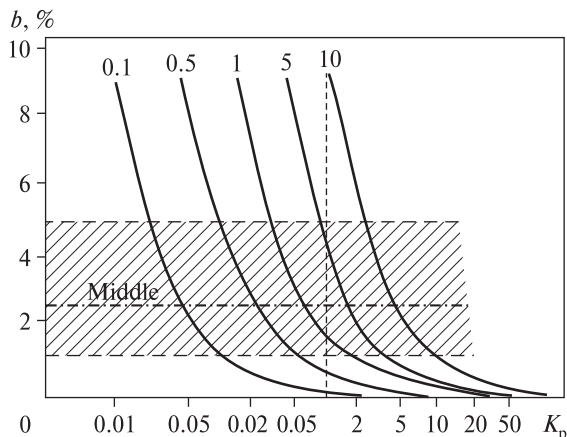


Рис. 4. Рудный компонент (часть в процентах — цифры на кривых), который может быть вынесен магматогенным флюидом при разных значениях K_p , b — содержание воды. Заштрихована область возможного содержания воды в гранитном расплаве

Fig. 4. The share of the ore component (% — the numbers in the curves), which could be extracted by the magmatogenic fluid at different values of the equilibrium coefficient, b — water content. The shaded area shows possible water content in the granitic melt

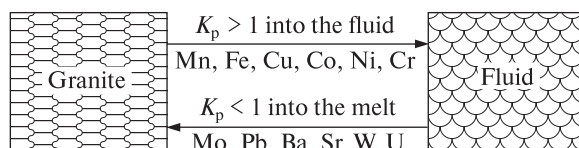


Рис. 5. Направления миграции элементов в системе гранит — флюид

Fig. 5. The directions of migration of elements in the granite — fluid system

преимущественно накапливаться не во флюиде, а в гранитном расплаве ($K_p < 1$), тогда как Mn, Fe, Cu, Co, Ni, Cr ($K_p > 1$), типичные для жил базальтов, наоборот, преимущественно переходят во флюид (рис. 5). Так, для олова коэффициент распределения K_f в системе гранит — флюид колеблется от 0,2 до 0,005, для урана — от 0,1 до 0,02 и т. д. [16]. Эти данные никак не увязываются с тем комплексом рудных месторождений, которые могут сопровождать гранитные массивы.

Эти количественные данные не позволяют считать, что отделение от гранитного расплава магматогенного флюида служит определяющим моментом в процессе консолидации рудных элементов. Реальные для такого механизма концентрации металлов во флюиде выдвигают проблему дефицита воды. В то же время в ходе любых постмагматических процессов наблюдается не уменьшение, а уве-

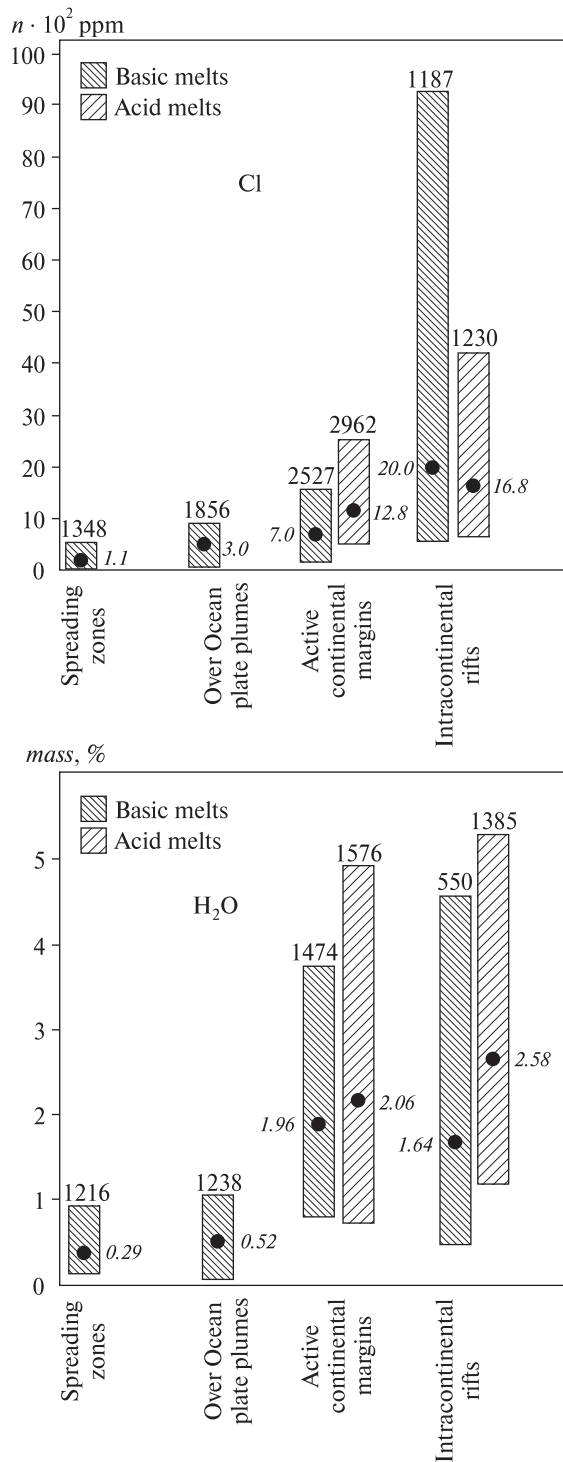


Рис. 6. Содержание воды и хлора в расплавных включениях при разных геодинамических обстановках. Цифрами над колонками указан объем выборки

Fig. 6. Water and chlorine content in the melt inclusions of different geodynamic domains. The numbers above the columns are the sample sizes

личение содержания воды в гранитном теле. Источник этой воды обычно не рассматривается.

Все эти противоречия неоднократно упоминались в литературе, но исследователи концентрировали внимание на источниках рудных элементов, а не их носителях [10]. Наиболее последовательно эти вопросы рассматривались Я.Н. Белевцевым и его школой [2].

Гипотеза мантийных источников. Концепция мантийных источников гидротермальных растворов возникла в "недрах" глубинной геодинамики. Согласно ей мантийный флюидный поток растянут в огромном интервале: часть флюидов может поступать с глубины около 400 км. В отличие от магматических горных пород, которые обычно подвержены различным постмагматическим изменениям, расплавные включения несут в себе информацию о первичном составе расплава. За последние годы в результате появления новых методов микроанализа накопилась представительная база данных, обобщенных в работе [19]. Они показывают, что содержание воды в магмах зоны спрединга и над океаническими горячими точками составляет всего 0,3–0,5 мас. %, повышаясь на порядок (до 2–5 мас. %) в зонах активных континентальных окраин и во внутриконтинентальных рифтах (рис. 6). Существенное увеличение значений содержания H_2O в породах субдукционных областей и внутриконтинентальных рифтов по сравнению с океаническими магмами говорит о ее коровом, а не мантийном источнике, связанном с циклическими геохимическими процессами.

Еще более показательны содержание хлора (рис. 6), значения которого характерны для земной коры, а не для мантии. Во всех типах магм наблюдается и низкое содержание диоксида углерода, что еще раз подтверждает метаморфогенное, а не магматогенное происхождение CO_2 в минералообразующих гидротермальных растворах.

Если мантия содержит ничтожное количество воды, а также хлора и угольной кислоты, доминирующих в гидротермальных растворах, то необходим процесс локальной их концентрации непосредственно в самой мантии.

Эти количественные данные не позволяют считать мантию непосредственным источником рудообразующих флюидов.

Метаморфогенная концепция. За последнее время получено много новых количественных данных, позволяющих подробно проанализировать возможности метаморфических источников гидротермальных растворов. Это и дан-

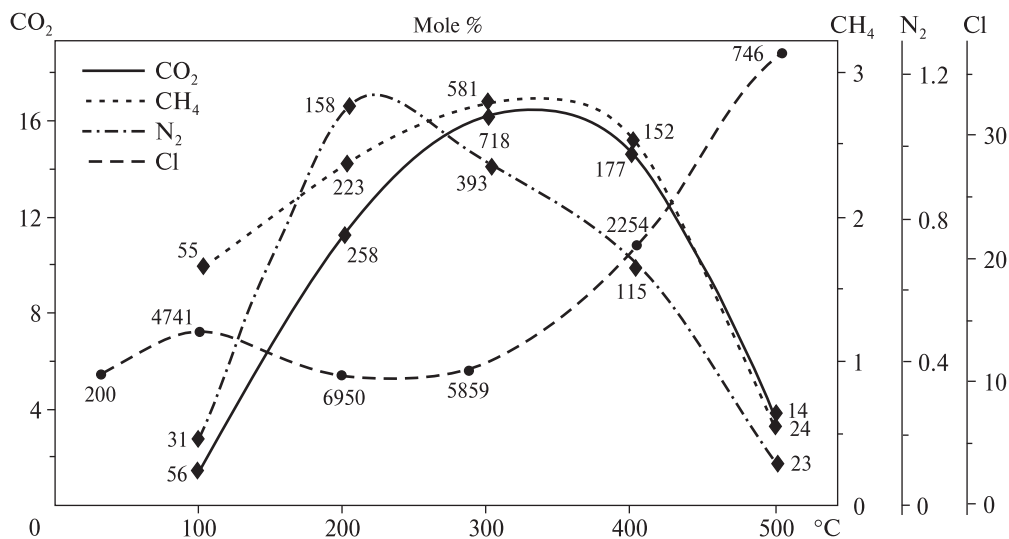


Рис. 7. Изменение значений содержания газов и солености во флюидах разной температуры. Цифрами на кривых обозначен объем выборок в интервале ± 50 °C
 Fig. 7. Changing the gases contents and salinity in the fluids of different temperature. The figures in curves are the sample sizes in the range ± 50 °C

ные о составе флюидных включений в минералах, и экспериментальные исследования процессов гидратации — дегидратации и сопровождающих их реакций в условиях повышенных значений температуры и давления.

База данных по флюидным включениям в минералах позволяет получить характеристики газовой составляющей и солености гидротермальных растворов [23]. Средние значения содержания и интервалы колебаний пяти основных компонентов приведены в таблице. Среди них резко доминирует углекислота. На втором месте стоят метан и азот, затем сероводород и углеводороды. Все остальные компоненты (фтор, бораты и пр.) в аналитически значимых содержаниях встречаются спорадически и представляют собой скорее экзотику.

Изменения содержания газовых компонентов и хлора по интервалам $n \pm 50$ °C для выборки по гидротермальным минералам приведены на рис. 7.

При повышении температуры от 50 до 350 °C наблюдается быстрый рост среднего содержания CO_2 в гидротермальных флюидах, достигающего максимума в районе 350 °C. В интервале 400–500 °C наблюдается резкий спад значения среднего содержания. Для $T > 500$ °C имеется только ограниченное количество данных, но здесь мы находимся на границе поля гидротермального минералообразования и в этих единичных определениях содержание CO_2 не превышает первых процентов (0–7 %).

Скорее всего, для гидротермальных растворов с температурой более 500 °C углекислота не характерна.

Аналогичная зависимость установлена для метана и азота. Для последнего максимум концентрации приурочен к более низким температурам (~220 °C), после чего наблюдается устойчивое снижение его содержания.

Такие изменения концентрации растворенных газов могут быть связаны с преобразованием осадочных пород в процессах регионального и контактового метаморфизма. Среднее содержание CO_2 в осадочных породах 7,68 %, в сланцах — 1,64 и в гнейсах — 0,8 [32]. Последовательное уменьшение содержания CO_2 обусловлено декарбонатизацией осадочных пород в процессах контактового и ре-

Состав газов флюидных включений в минералах гидротермальных образований (объем выборки 6176 определений)

The gas composition of fluid inclusions in minerals of hydrothermal formations (sample size 6176)

Компонент	Кол-во определений	Концентрация, мол. %		Состав газовой фазы, мол. %
		min—max	среднее	
CO_2	3207	0—100	13,61	70,4
CH_4	2917	0—100	3,70	19,6
N_2	2222	0—100	1,61	8,3
H_2S	733	0—13,9	0,08	0,4
C_nH_m	724	0—16,0	0,23	1,2
Сумма	—	—	—	100

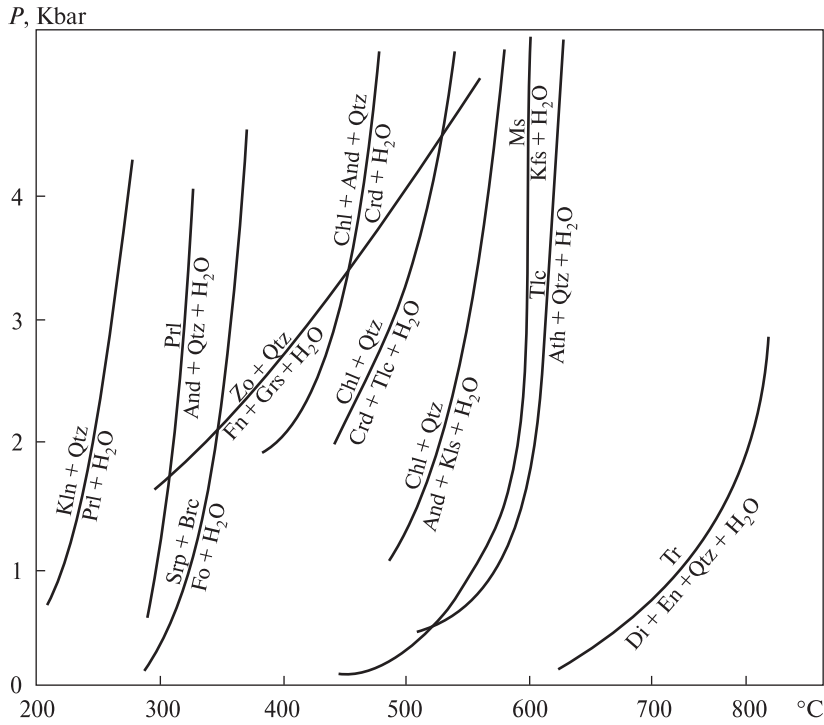


Рис. 8. Некоторые петрологически важные равновесия гидратации — дегидратации [7]. An — анортит, And — андалузит, Ath — антофиллит, Brc — брусит, Chl — хлорит, Crd — кордиерит, Di — диопсид, En — энстатит, Fo — форстерит, Grs — гроссуляр, Kfs — калиевый полевой шпат, Kln — каолинит, Kls — кальсилит, Ms — мусковит, Prl — пиррофиллит, Qtz — кварц, Srp — серпентин, Tlc — тальк, Tr — тремолит, Zo — цоизит

Fig. 8. Some petrologically important hydration — dehydration equilibria [7]. An — anorthite, And — andalusite, Ath — anthophyllite, Brc — brucite, Chl — chlorite, Crd — cordierite, Di — diopside, En — enstatite, Fo — forsterite, Grs — grossular, Kfs — K-feldspar, Kln — kaolinite, Kls — kalsilit, Ms — muscovite, Prl — pyrophyllite, Qtz — quartz, Srp — serpentine, Tlc — talc, Tr — tremolite, Zo — zoisite

гионального метаморфизма. Реакции типа "скарнирования", при которых Ca, Mg, Fe карбонатов переходят в сложные силикаты и алюмосиликаты, вызывают освобождение углекислоты и существенное обогащение этим компонентом флюидной фазы. При этом в кварце метаморфических пород консервируются включения, где давление CO₂ достигает многих килобар.

Захороненные органические вещества при их метаморфизме обогащают флюид метаном и азотом, максимум концентрации которых в гидротермальных растворах приходится на интервал 200—350 °С.

Изменение солёности имеет обратную направленность. Высокотемпературные растворы обычно хлоридные, низкотемпературные не содержат такой концентрации хлора. Устойчивое снижение содержания хлора трудно объяснить последовательной эволюцией единого раствора. Этот компонент не летуч, а в гидротермальных новообразованиях нет минералов, которые могли бы поглотить такие его количества. Наблюдаемые снижения его концентрации могут быть вызваны либо существенным разбавлением исходного хлоридного раствора, при котором от исходного состава остаются ничтожные доли, либо вообще поступлением новых растворов, не связанных с высокотемпературными хлоридными флюидами. Наиболее реальный механизм появления хлоридных растворов в высокотемпе-

ратурном интервале — значительная потеря H₂O флюидом при реакциях гидратации первичных алюмосиликатов [7]. Многие постмагматические реакции, связанные с изменением интрузивных пород: серицитизация, пропицитизация, хлоритизация, серпентинизация и другие аналогичные процессы (рис. 8) происходят с активным поглощением воды. В неизменных гранитах содержание H₂O обычно не превышает 0,5 мас. %, тогда как в хлоритизированных и серицитизированных породах увеличивается до 3—8 %. Содержащуюся во вмещающих породах воду, высвобождаемую при их метаморфизме, должны интенсивно поглощать изменяющиеся магматические породы. При этом хлор, инертный к породообразующим минералам, будет оставаться во флюидной фазе, многократно повышая ее хлоридность.

Все эти данные хорошо согласуются с метаморфогенной концепцией формирования гидротермальных растворов, заставляя вернуться к исследованию метаморфических (как прогрессивных, так и регрессивных) и метасоматических процессов, в ходе которых и формируются специфические рудообразующие флюиды.

Изотопные данные. К настоящему времени об изотопном составе природных вод накопилось много данных, пригодных для решения поставленной задачи. Морские, метаморфические и магматические воды занимают вполне

определенные поля на диаграмме $\delta D - \delta^{18}O$ (рис. 9). Изменение изотопного состава атмосферных вод, обусловленное преимущественным испарением "легкой" воды, хорошо описывается уравнением $\delta D = 8 \cdot \delta^{18}O + 10 \text{‰}$, поскольку при испарении из океана быстрее улетучиваются молекулы воды, содержащие легкие изотопы кислорода и водорода. Пар обогащается ^{16}O и 1H , а остаточная вода — ^{18}O и D .

Изотопный состав вод термальных источников плотно прилегает к этой линии, что говорит об их поверхностном происхождении. Некоторое смещение поля этих вод в сторону более тяжелого кислорода говорит о наличии изотопного обмена с минералами вмещающих пород, содержащих ^{18}O по реакции типа:



Поле вод флюидных включений в гидротермальных минералах различных рудных месторождений, по данным Н.Н. Зыкина [9], также прилегает к линии атмосферных вод, но уходит дальше в область тяжелого кислорода. Особый интерес представляет правая нижняя часть этой области, далеко отстоящая от полей других типов природных вод. Такое утяжеление кислорода обусловлено изотопным сдвигом при взаимодействии дегидратационных вод с вмещающими породами, в которых содержание $\delta^{18}O$ может достигать 40 ‰ [44, 47].

Таким образом, изотопные данные выявляют существенный сдвиг изотопных равновесий в системе раствор — порода и, таким образом, независимо подтверждают влияние процессов дегидратации на формирование гидротермальных рудообразующих растворов.

Минеральные нагрузки. Все изложенное выше концентрировалось вокруг "несущей" части минералообразующих флюидов, но не их минеральной нагрузки. Что касается последней, то обычно в отношении жильных и рудных компонентов совмещаются два независимых подхода.

Для многочисленных карбонатных и кварцевых прожилков в мраморах и метаморфических породах вопрос об источнике вещества, выполняющего эти прожилки, не вызывает дискуссий. Исходное вещество имеется в избытке в окружающей среде, принимается идея латеральной секреции. Однако здесь не все так просто. Не все вещества заполняют возникшее пространство пропорционально, чаще — дифференциально. В результате даже

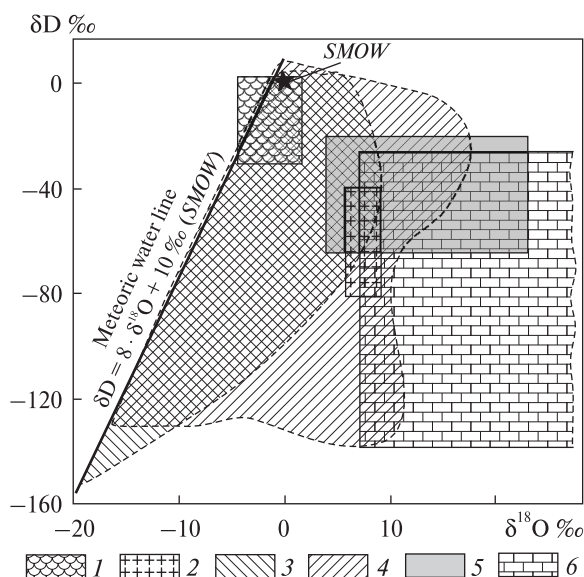


Рис. 9. Изотопный состав некоторых природных вод и пород. Воды: 1 — морские, 2 — магматические, 3 — термальных источников, 4 — флюидных включений гидротермальных минералов; породы: 5 — метаморфические, 6 — осадочные

Fig. 9. Isotopic composition of some natural waters and rocks. Water: 1 — sea, 2 — magmatic, 3 — hot springs, 4 — fluid inclusions of hydrothermal minerals; rocks: 5 — metamorphic, 6 — sediment

по цветности прожилки обычно отличаются от вмещающих пород.

Сложнее с рудными компонентами. Здесь мнения кардинально расходятся. Если для вещества жильного выполнения допускается его местный источник, то для рудных элементов и транспортирующего их флюида ведутся поиски иных источников. Пространственная близость рудных месторождений и магматических тел долгое время служила основным доказательством магматогенной природы рудообразующих растворов. По мере развития горнодобывающей промышленности накапливалось все больше эмпирических данных, не укладывающихся в ортодоксальную магматогенную концепцию. Отсутствие обязательной пространственной связи рудных месторождений с магматическими телами было установлено для самых различных рудных образований. В результате стали быстро развиваться представления о катагенетическом, вулканогенном, метаморфогенном и других процессах рудообразования. Была установлена конвергентность характерных признаков большой группы месторождений, формирование которых связано с различным сочетанием син- и

эпигенетических процессов. В учебных материалах появилась группа "амагматогенных" месторождений. Не оправдала себя и гипотеза "рудной специализации" конкретных интрузивных тел. Подобный примитивный подход неоднократно критиковался А.И. Тугариновым [37], Л.Н. Овчинниковым [28], В.Л. Барсуковым [1] и др.

Анализ зависимости образования рудных скоплений от повышенного содержания рудных элементов в гранитных массивах указывает на отсутствие обязательной связи между этими двумя характеристиками. Месторождения встречаются как вблизи гранитов с повышенным содержанием рудных элементов, так и около гранитов с пониженным кларком, а высокие значения содержания вовсе не являются надежным признаком наличия руд [22]. Причина этих закономерностей заключается в том, что не валовые концентрации рудных элементов, а формы их нахождения в потенциальных источниках рудного вещества определяют возможность проявления рудообразующих процессов. Перераспределение форм нахождения — одно из необходимых условий рудообразования.

Этот вывод достаточно хорошо обоснован многочисленными исследованиями и прекрасно согласуется с результатами изучения форм нахождения рудных элементов в горных породах. Так, вхождение олова в пироксены и щелочные амфиболы, на долю которых иногда приходится более 90 % его содержания в породе, не приводит к его дальнейшей концентрации даже при содержании, более чем на порядок превышающем кларковое, до тех пор, пока не будут разрушены его минералы-носители [12]. Еще отчетливее эта зависимость проявляется в ходе анализа процессов уранового рудообразования [6, 11], когда роль рудоподготовительных процессов отчетливо выявляется при детальном геохимическом исследовании [26].

С этих позиций становятся понятны кажущиеся противоречия между фоновыми значениями содержания рудных элементов и наличием рудных образований. Дело не в исходном содержании, а в особенностях постмагматических процессов. Исходные концентрации создают только "потенциальный запас" рудных элементов, а перейдут ли они в "подвижную форму" и реализуется ли геохимический барьер, зависит от более поздних процессов.

Амагматогенные гидротермальные системы.

Во всех предыдущих моделях присутствовала некоторая "тепловая машина", роль которой выполняли магматические тела. Однако в природе немало гидротермальных систем, где наличие магматических тел предположить очень сложно. В.И. Смирнов отнес их к группе амагматогенных гидротермальных месторождений [36, с. 340 и сл.]. В литературе описаны ситуации, когда наблюдаются неравномерные мозаично-пятнистые изменения интенсивности структурных и вещественных преобразований, в том числе тепловых, проявленных на макро-, мезо- и микроуровнях. Описан также "безкорневой" метаморфизм, охватывающий лишь верхние части разреза осадочных толщ [14]. Подобные неравномерные пространственные, вещественные и структурные изменения горных пород пока не находят удовлетворительных объяснений, поскольку каналы и механизмы локального поступления энергии, необходимой для этих процессов, еще не изучены. Чаще всего эти явления связывают с неравномерностью динамометаморфизма [38].

Не исключено, что и для амагматогенных месторождений мы найдем локальные участки тепловых аномалий, формирование которых обусловлено иными механизмами передачи энергии, чем конвективный и кондуктивный, которыми в настоящее время ограничиваются геологические модели. Не исключен волновой механизм передачи энергии [4, 20].

Обобщенная модель. Очень обобщенно совокупность рассмотренных выше процессов можно изобразить в виде схемы (рис. 10). Внедрившееся в осадочные или метаморфические породы горячее тело нагревает вмещающие породы, в результате чего в них происходят процессы дегидратации и декарбонатизации (первый этап). Формируется высокоплотный водно-углекислый флюид.

По мере остывания интрузивного тела в нем за счет воды образовавшегося флюида начинаются процессы гидратации породообразующих минералов интрузивного тела (второй этап). Флюид из вмещающих пород подтягивается к интрузивному телу, в котором как и в ближнем экзоконтакте, происходят метасоматические изменения, сопровождающиеся локальным перераспределением элементов [13]. Они неоднократно описаны во многих работах и удачно обобщены в работе Е.В. Плющева и

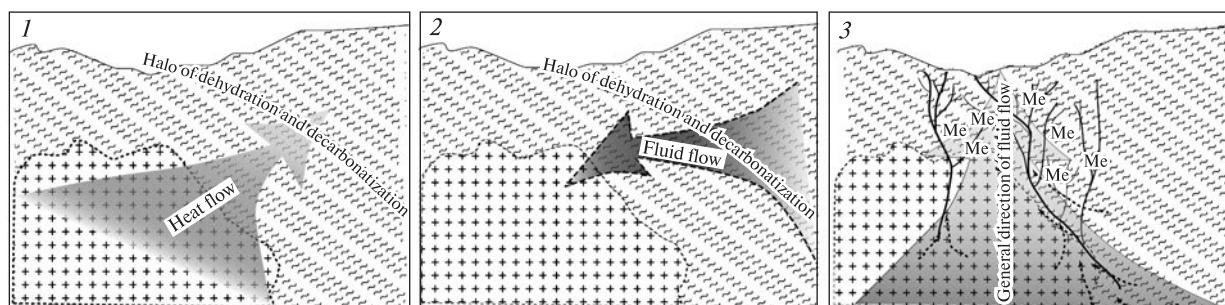


Рис. 10. Принципиальная схема трех этапов процессов гидротермальной деятельности и рудообразования в системе интрузив — вмещающие породы. Стадии: 1 — контактового метаморфизма, 2 — постмагматических преобразований, 3 — рудоотложения

Fig. 10. Schematic diagram of the three stages of hydrothermal activity and ore formation processes in the system intrusion — host rocks. The stages: 1 — of contact metamorphism, 2 — of post-magmatic transformations, 3 — of ore deposition

В.В. Шатова [30]. При этом некоторые элементы могут менять формы своего нахождения в горных породах, переходя из инертного состояния в потенциально подвижное [25]. Процессы гидратации приводят к обогащению флюида ионами хлора, высокая концентрация которого, как отмечалось выше, характерна именно для высокотемпературных растворов.

По прошествии определенного времени (десятки, а иногда и сотни миллионов лет), когда породы приобретают жесткость, последующая тектоническая активизация вызывает уже не складчатые, а разрывные нарушения. Через систему возникших нарушений сплошности начинается разгрузка оставшихся флюидов, перераспределение и отложение рудных элементов, заимствованных из всех вмещающих пород (третий этап).

Согласно этой модели, интрузивный массив служит не источником рудообразующих растворов, а поглотителем воды метаморфогенных флюидов. В результате гидратации происходит обогащение водной составляющей флюида хлором и некоторыми другими, в том числе и рудными, элементами, мигрирующими из области экзоконтакта к интрузивному телу, вызывая и в нем постмагматические метасоматические изменения.

Заключение. Все рассмотренные выше закономерности формирования гидротермальных растворов, их поведения и роли в образовании рудных тел, по возможности, учитывают те эмпирические факты и обобщения, которые были получены в ходе многолетнего изучения процессов гидротермального минералообразования [33] и в смежных областях научного

знания. Новые количественные данные и анализ их совокупности с позиций единой системы позволяют внести некоторые коррективы в модели процессов рудогенеза, сложившиеся еще в начале прошлого века.

Исходя из изложенного, рудообразующая система охватывает весь комплекс горных пород, вмещающих данное месторождение. Интрузивный массив служит не источником рудообразующих растворов, а поглотителем воды метаморфогенных флюидов, в результате чего происходит их обогащение хлором и некоторыми другими, в том числе и рудными, элементами, мигрирующими из области экзоконтакта к интрузивному телу, вызывая в нем постмагматические метасоматические изменения. При этом меняющиеся интрузивные породы могут оказаться источником рудных элементов. При аутометаморфических и ранних постмагматических преобразованиях обычно происходит изменение форм нахождения рудных элементов, их переход из инертного в потенциально подвижное состояние. Непосредственное рудоотложение связано с более поздней активизацией, при которой в консолидированных породах доминируют разрывные нарушения, приводящие к разгрузке флюидов и их дегазации.

С этих позиций становятся понятны кажущиеся противоречия между фоновыми значениями содержания рудных элементов и наличием рудных образований. Дело не в исходном содержании, а в особенностях постмагматических метасоматических процессов. Исходные концентрации создают только "потенциальный запас" рудных элементов, а перейдут ли они в "подвижную форму" и реали-

зуется ли геохимический барьер, зависит от более поздних процессов.

Пока ясно одно: процесс гидротермального рудообразования значительно более многофункциональный, чем это трактуется в ортодоксальных теориях. В нем могут участвовать самые разные типы горных пород — осадочные, метаморфические, магматические. Магматический расплав может быть переносчиком элементов и источником тепла, но не водной составляющей гидротермального раствора.

Такой подход к анализу геолого-геохимических данных даст новый импульс и для совершенствования самой теории, и для дальнейшего повышения эффективности поисковых и разведочных работ, введения в сферу поисков новых перспективных площадей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барсуков В. Л. Основные черты геохимии олова. — М. : Наука, 1974. — 150 с.
2. Белевцев Я.Н. Метаморфогенное рудообразование. — М. : Недра, 1979. — 275 с.
3. Бетехтин А.Г. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования // Основные проблемы магматогенного рудообразования. — М. : Изд-во АН СССР, 1953. — С. 122—275.
4. Богацкий В.В. Механизм формирования структур рудных полей. — М. : Недра, 1986. — 86 с.
5. Борисов М.В. Геохимические и термодинамические модели жильного гидротермального рудообразования. — М. : Науч. мир, 2000. — 360 с.
6. Власов Б.П., Матюшин Л.В., Наумов Г.Б. Жильное урановое месторождение Шлема-Альберода (Рудные горы) // Геология руд. месторождений. — 1993. — 35, № 3. — С. 205—221.
7. Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р., Батанова А.М. и др. Экспериментальная и техническая петрология. — М. : Науч. мир, 2000. — 416 с.
8. Гричук Д.В. Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. — М. : Науч. мир, 2000. — 304 с.
9. Зыкин Н.Н. Изотопный состав кислорода и водорода воды флюидных включений в минералах гидротермальных месторождений // Современное состояние наук о Земле : Материалы междунар. конф. — М. : Геол. фак. МГУ, 2011. — С. 744—748.
10. Источники рудного вещества эндогенных месторождений. — М. : Наука, 1976. — 335 с.
11. Ищукова Л.П., Модников И.С., Сычев И.В. и др. Урановые месторождения Стрельцовского рудного поля в Забайкалье. — Иркутск : Глазовская, 2007. — 260 с.
12. Коваленко В.И., Легейдо В.А., Петров Л.Л. и др. Олово в бериллий щелочных гранитоидах (пример рассеяния резко повышенных концентраций олова и бериллия в гранитах) // Геохимия. — 1968. — № 9. — С. 1078—1087.
13. Коржинский Д.С. Проблемы физико-химической теории петрологических процессов // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1962. — № 1. — С. 10—25.
14. Леонов М.Г., Колодяжный С.Ю., Соловьев А.Ю. Пластическая деформация и метаморфизм // Геотектоника. — 1995. — № 2. — С. 29—48.
15. Летников Ф.А. Флюидный режим эндогенных процессов и проблемы рудогенеза // Геология и геофизика. — 2006. — 47, № 12. — С. 1296—1307.
16. Малинин С.Д., Хитаров Н.И. Рудные и петрогенные элементы в системе магматический расплав — флюид // Геохимия. — 1984. — № 2. — С. 183—196.
17. Менакер Г.И. Теоретические модели геохимии и рудообразования. — Чикаго, 2010. — 261 с.
18. Наумов В.Б., Дорофеева В.А., Миронова О.Ф. Основные физико-химические параметры природных минералообразующих флюидов // Геохимия. — 2009. — № 8. — С. 825—851.
19. Наумов В.Б., Коваленко В.И., Дорофеева В.А. и др. Средний состав магматических расплавов главных геодинамических обстановок по данным изучения включений в минералах и закалочных стекол пород // Там же. — 2010. — № 12. — С. 1266—1288.
20. Наумов Г.Б. Энергетика процессов рудообразования // Геология и полез. ископаемые мирового океана. — 2008. — № 3. — С. 40—55.
21. Наумов Г.Б., Возняк Д.К., Наумов В.Б. и др. Минералообразование и включения флюидов // Минерал. журн. — 1984. — 6, № 3. — С. 87—97.
22. Наумов Г.Б., Ермолаев Н.П., Моторина З.М. и др. Геохимическая роль и место рудоподготовительных процессов в моделях эндогенного рудообразования // Генетические модели эндогенных рудных формаций. — Новосибирск : Наука, 1983. — Т. 1. — С. 34—42.
23. Наумов Г.Б., Миронова О.Ф. Природа газов флюидных включений в минералах // Докл. X Междунар. конф. "Новые идеи в науках о Земле". — 2009. — Т. 1. — С. 207—208.
24. Наумов Г.Б., Наумов В.Б. Включения в минералах, как источник информации в изучении геологических процессов // Методы и аппаратура для исследования включений минералообразующих сред. — М. : Наука, 1980. — С. 78—193.
25. Наумов Г.Б., Соколова Н.Т., Матюшин Л.В. и др. Роль контактового метаморфизма в формировании уранового оруденения // Геохимия. — 1986. — № 8. — С. 1113—1127.
26. Наумов Г.Б., Цимбал Л.Ф. Метаморфогенные источники рудного вещества // Процессы и закономерности метаморфогенного рудообразования. — Киев : Наук. думка, 1988. — С. 34—44.
27. Обручев В.А. Рудные месторождения. — М.-Л. : ОНТИ, 1929. — 562 с.
28. Овчинников Л.Н. Механизм и термодинамические условия магматогенного рудообразования // Геология руд. месторождений. — 1967. — 9, № 5. — С. 44—58.
29. Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях / А.Г. Бетехтин, Ф.И. Вольфсон, А.Н. Заварицкий и др. — М. : Изд-во АН СССР, 1953. — 615 с.

30. Плущев Е.В., Шатова В.В. Геохимия и рудоносность гидротермально-метасоматических образований. — Л. : Недра, 1985. — 247 с.
31. Процессы и закономерности метаморфогенного рудообразования / Отв. ред. Е.А. Кулиш. — Киев : Наук. думка, 1988. — 188 с.
32. Ронов А.Б., Ярошевский А.А., Мигдисов А.А. Химическое строение земной коры. — М. : Наука, 1990.— 182 с.
33. Рундквист Д.В. Общие принципы построения геолого-генетических моделей рудных формаций // Генетические модели эндогенных рудных формаций. — Новосибирск : Наука, 1983. — С. 14—26.
34. Рябчиков И.Д. Термодинамика флюидной фазы гранитных магм. — Л. : Наука, 1975. — 232 с.
35. Смирнов В.И. Конвергентность колчеданных месторождений // Вестн. Моск. ун-та. — 1960. — № 2. — С. 2—15.
36. Смирнов В.И. Геология полезных ископаемых. — М. : Недра, 1976. — 688 с.
37. Туегаринов А.И. О причинах формирования рудных провинций // Химия земной коры. — М. : Изд-во АН СССР, 1963. — Т. 1. — С. 153—177.
38. Чиков Б.М. Физико-механические и механохимические предпосылки структурообразования в условиях стресс-метаморфизма // Структура линейных зон динамометаморфизма. — Новосибирск : Наука, 1988. — С. 5—28.
39. Шнейдерхён Г. Явления конвергенции магматических и осадочных месторождений // Рудные регенерированные месторождения. — М. : Изд-во иностр. лит., 1957. — 251 с.
40. Эммонс В.Х. О механизме образования некоторых систем металлоносных жил, связанных с гранитными батолитами // Геология рудных месторождений западных штатов США. — М.-Л. : ГОНТИ, 1937.
41. Graton L.C. Nature of ore-forming fluid // *Econ. Geol.* — 1933. — 28.
42. Lindgren W. Mineral deposits. — New York : McGraw-Hill Book Co., Inc., 1913.
43. Niggli P. Ore deposits of magmatic origin. — London : Tomas Murby and Co., 1929.
44. Nutt C.J., Hofstra A.H. Alligator Ridge District, East-Central Nevada : Carlin-Type Gold Mineralization at Shallow Depths // *Econ. Geol.* — 2003. — 98, No 6. — P. 1225—1241.
45. Park C.F., Mac Diarmid R.A. Ore Deposits. — San Francisco ; London : W.H. Freeman and Co, 1964.
46. Roedder E. Fluid Inclusions // *Mineral. Soc. America.* — 1984.
47. Rushton R.W., Nesbitt B.E., Muehlenbachs K. et al. A Fluid Inclusion and Stable Isotope. Study of Au Quartz Veins in the Klondike District, Yukon Territory, Canada : A Section through a Mesothermal Vein System // *Econ. Geol.* — 1993. — 88. — P. 647—678.

Поступила 23.04.2012

Г.Б. Наумов, Т.К. Беркелієв, О.Ф. Миронова

МЕТАСОМАТИЧНА ПРИРОДА
ГІДРОТЕРМАЛЬНИХ РУДОУТВОРЮВАЛЬНИХ
РОЗЧИНІВ

На основі статистичного аналізу світових відомостей щодо хімічного та ізотопного складу флюїдних включень у мінералах рудних родовищ і гірських порід, що сформувались за різних геодинамічних умов, оцінено можливості джерела рудоутворювальних флюїдів.

G.B. Naumov, T.K. Berkeliev, O.F. Mironova

METASOMATIC ORIGIN OF THE HYDROTHERMAL
ORE-FORMING SOLUTIONS

The concept of magmatic origin of ore-bearing hydrothermal fluids after great discussions during XX century continues to dominate, albeit with some reservations, This concept fails to explain the time and temperature gap between the solidification of the magma and the onset of ore deposition processes, the issue of water scarcity in the melt, the discrepancy between the distribution coefficients of metals between fluid and melt. In addition, statistical thermobaric field of hydrothermal formations, superimposed on a diagram of facies metamorphism, clearly tends to the upper areas of the field of crustal rocks, and the region of ore formation has even more limited field. The analysis of a large sample of data of fluid inclusion compositions indicates that the temperature changes of the gas components (CO₂, CH₄ and N₂) corresponds more to metamorphic rather than magmatic processes, and chloride increase with temperature is probably related to metasomatic reactions of dehydration. Similar conclusions are obtained from generalization on the isotopic composition of hydrothermal fluids. The paper proposes a generalized scheme of the formation of ore-forming hydrothermal systems, taking into account the role of magma as a heat source, role of metamorphism and metasomatism forming the fluid salt and gas composition and contributing to the transition metals into mobile forms, and their subsequent mobilization.

УДК 553.22

І.М. Мисяк, Л.З. Скакун, Р.Я. Серкіз

Львівський національний університет імені Івана Франка
79005, м. Львів-5, Україна, вул. Грушевського, 4
E-mail: ivanna.misiak@yandex.ru

СТАДІЙНІСТЬ ГІДРОТЕРМАЛЬНО-МЕТАСОМАТИЧНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ У МІДЕНОСНИХ БАЗАЛЬТАХ ВОЛИНСЬКОЇ СЕРІЇ

Розглянуто структуру та склад ранньовендської вулканогенної товщі Волині та зв'язок з ними розташування самородномідного зруденіння. Досліджено мінеральний склад метасоматичних змін. Встановлено послідовність метасоматичних подій у базальтах лавових потоків. Зміни порід відбувались у процесі їх формування (надсолідусні заміщення мінералів). Основний етап метасоматозу пов'язаний з гідротермальними процесами, а ранній етап метасоматичних змін — з діяльністю гідротермальної системи, що призвела до самородномідного зруденіння в асоціації з кальцит-цеоліт-кварцовою мінералізацією. Зміни базальтів цього етапу відобразились у заміщенні вулканічного скла і плагіоклазу. Пізній етап гідротермальних метасоматичних перетворень пов'язаний з магматизмом ранньодевонського часу і призвів до нагромадження самородних олова, алюмінія, заліза, інтерметалідів (Fe, Cr, Ni, Ti), хлоридів олова та заліза, баделейту. Пізні гідротермально-метасоматичні зміни базальтів відобразились у заміщенні всіх породоутворювальних мінералів.

Вступ. Міденосні вулканічні породи трапової формації Волині нерівномірно метасоматично змінені. Максимальні зміни зафіксовано у лавокластичних брекчіях і мигдалекам'яних базальтах, менше змінені масивні відміни базальтів центральної частини лавових потоків. Відсутність видимих ознак метасоматичних перетворень у центральних частинах лавових потоків, де сконцентрована основна маса самородної міді, а також неоднозначна оцінка просторового поширення метасоматичних змін призвели до виникнення різних гіпотез щодо формування самородної міді: магматичної диференціації, автометасоматичних перетворень базальтів і кристалізації в ході гідротермального процесу [1—4].

Мета роботи — реконструювати послідовність метасоматичних подій у базальтах лавових потоків. Нова схема повинна пояснювати: 1 — надсолідусні заміщення породоутворювальних мінералів, спричинені явищами магматичної диференціації; 2 — субсолідусні (автометасоматичні) зміни, спричинені взаємодією мінералів породи з генетично спорідне-

ним флюїдом; 3 — метасоматичні зміни під впливом метеорних чи ґрунтових вод у процесі їх захоронення; 4 — метасоматичні зміни, пов'язані з діяльністю гідротермальної системи, що призвела до формування кальцит-цеоліт-кварцових мінеральних парагенезисів; 5 — можливі пізні гідротермальні метасоматичні перетворення, пов'язані з ранньодевонською магматичною активізацією.

Методика досліджень. Досліджено базальти з керну 20 свердловин (№ 1194, 4188, 4238, 4342, 4446, 4497, 4498, 4514, 4515, 4600, 4577, 5598, 8118, 8127, 8129, 8132, 8143, 8147, 8262, 8281). Зразки базальтів (шліфи та поліровані пластини) досліджено за допомогою оптичного та електронного мікроскопів. Ідентифікацію мінералів здійснювали за результатами рентгеноструктурних досліджень на дифрактометрі ДРОН-3 з наступними параметрами: Си-антикатод; K_{α} -випромінювання, напруга — 40 кВ; сила струму — 25 мА; швидкість обертання — 1°/хв; інтервал знімання — 4—65°. Хімічний склад мінералів визначено енергодисперсним методом на растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі *РЕММА* — 102-02 в лабораторії науково-технічного і

навчального центру низькотемпературних досліджень Львівського національного університету імені Івана Франка.

Результати досліджень. У межах трапової формації всі вулканічні породи змінені: найістотніше — лавокластичні брекчії та високопористі базальти, тільки на мікрорівні — щільні масивні базальти.

Під час кристалізації основних породоутворювальних мінералів відбувається їх заміщення (внаслідок диференціації магми). Під впливом цих процесів тверді фази взаємодіють з фракціями залишкового розплаву, що призводить до надсолідусних змін мінералів. Найбільше надсолідусному заміщенню піддаються плагіоклази, передовсім у вкрапленниках. У результаті взаємодії Са-плагіоклазу з залишковим розплавом, збагаченим на Na і K, формуються альбіт (рис. 1) і калієвий польовий шпат.

Під впливом залишкових флюїдів у поровотріщинному просторі порід можливі субсолідусні зміни. Лави толейтового складу містять невелику кількість води: за розрахунками експериментального моделювання кристалізації базальтових лав максимальний вміст води в лаві на початку кристалізації не перевищує 2 ваг. %, наприкінці — 0,5 [5]. Такої кількості води недостатньо для інтенсивних змін породи. На цьому етапі тільки частково гідратизується вулканічне скло.

Подальші перетворення відбувались після повного остигання лави, свідченням чого є наявність строкатоколірних яшмоїдів, які формують гравітаційні рівні в нижніх частинах мигдалин. Це кременисті утворення, складені сцементованими кременистою масою вулканоміктовими уламками шаруватої будови (рис. 2), що сформувались внаслідок промивання порід холодними водами.

Метасоматичні зміни базальту пов'язані з існуванням гідротермальної системи і відбувались по двох субстратах — вулканічному склу та палагоніту.

Вулканічне скло та палагоніт відрізняються за хімічним складом та походженням. Перше виповнює інтерстиції між основними породоутворювальними мінералами (рис. 3), є продуктом швидкого остигання магматичного розплаву і складене, ат. %: Si — 60–70, Na — 7–15, K — 1–5. Наявність вулканічного скла в породі фіксується за дрібними кристалами апатиту та ільменіту.

Палагоніт — речовина змінного складу — виповнює дрібні (50–250 мкм) газові порожнини неправильної форми в основній масі породи (рис. 3), великі газові порожнини ізометричної форми і зони тріщинуватості. Він формується після остигання лави та фіксує момент повного насичення системи водою. Доказом постмагматичного походження палагоніту є знаходження його вище гравітаційних рівнів, складених яшмоїдами у газових порожнинах. До того ж, хімічний склад палагоніту в дрібних інтерстиційних порожнинах і великих газових порожнинах (мигдалинах) однаковий [3], ат. %: Si — 40–56, Na — до 5, K — до 3. Властиві великі значення вмісту Fe і Mg — до 35 і 15 ат. % відповідно.

Вулканічне скло і палагоніт як нестабільні продукти заміщуються смектит-хлоритовими агрегатами — магнезіальними та магнезіально-

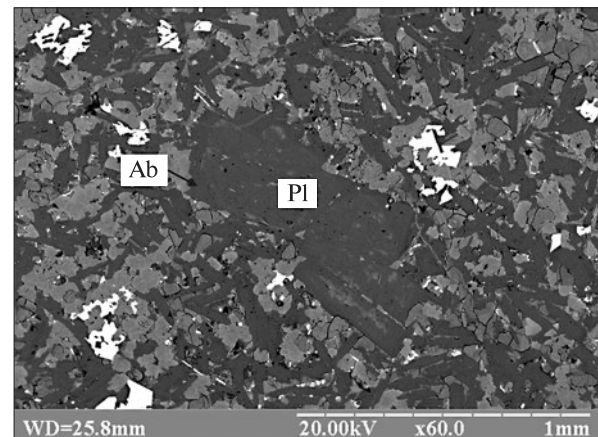


Рис. 1. Заміщення плагіоклазу (Pl) альбітом (Ab)
Fig. 1. Replacement of plagioclase (Pl) by albite (Ab)

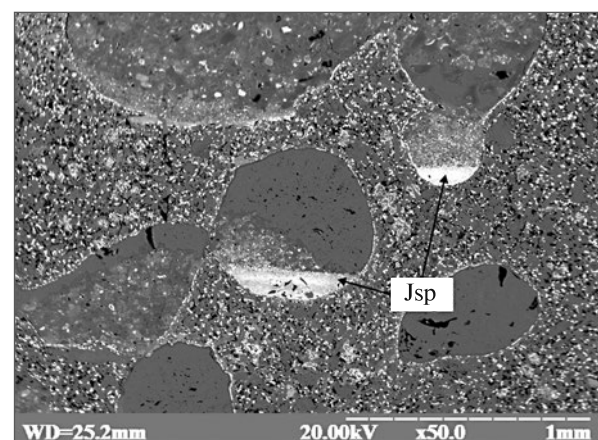


Рис. 2. Гравітаційні рівні в порожнинах базальту, складені яшмоїдами (Jsp)
Fig. 2. Gravitational levels in the cavities of basalt are consisted by jasper (Jsp)

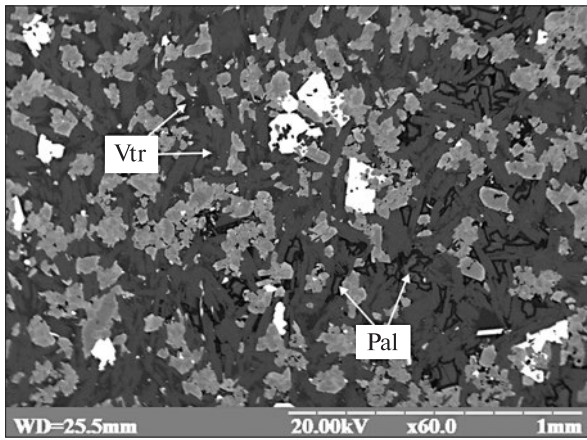


Рис. 3. Вулканічне скло (Vtr) в інтерстиціях базальту і палагоніт (Pal) у газових порожнинах неправильної форми

Fig. 3. Volcanic glass (Vtr) in the intersertal cavities of basalt and palagonite (Pal) in the gas cavities of irregular form

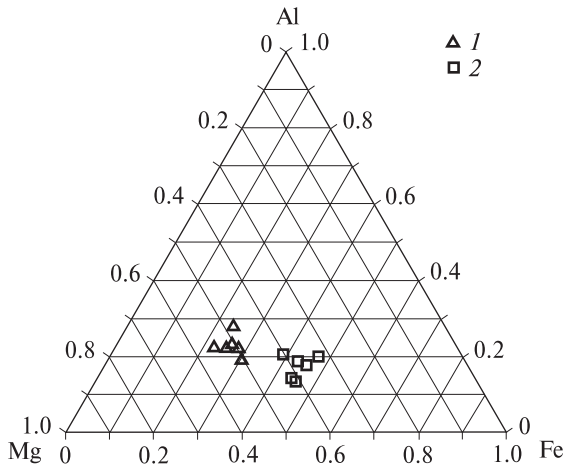


Рис. 4. Хімічний склад хлоритів: 1 — анальцимової, 2 — морденітової зони

Fig. 4. Chemical composition of chlorites: 1 — of analcime, 2 — of mordenite zone

залізними хлоритами (переважно клінохлором) та смектитами (сапоніном і нонтронітом). Процес смектитизації та хлоритизації охоплює практично всю вулканогенну товщу. Подальші зміни порід фіксуємо за мінеральними асоціаціями, що заміщують смектит-хлоритові агрегати або формуються сингенно з останніми, складаючи єдину вертикальну метасоматичну колонку [3], представлену кальцит-цеоліт-кварцовою мінералізацією з самородною міддю. В межах колонки виділяються три основні асоціації: 1) кальцит-анальцим-стильбітова; 2) хлоритова ± стильбіт; 3) морденіт-кварцова.

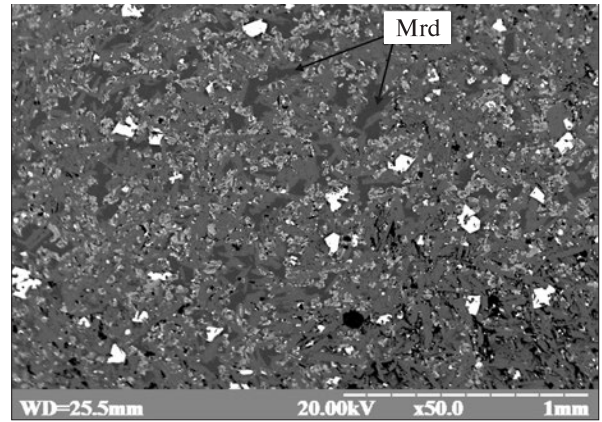


Рис. 5. Заміщення смектитизованого вулканічного скла морденітом (Mrd)

Fig. 5. Mordenite (Mrd) replaces volcanic glass

Кальцит-анальцим-стильбітова зона. Ця асоціація розвивається по хлоритах магнезіального складу (рис. 4): у відкритих порожнинах першим формується кальцит, на який наростає Са-цеоліт — стильбіт. Стильбіт відповідає кальцієвій відміні, однак відзначається дещо завищеним вмістом Na — до 6 ат. % і містить домішки Fe — до 1. У зоні поширення кальцит-стильбітової мінералізації інтенсивно розвинута гематитизація.

Анальцим, представлений кубічною відміною, у відкритих порожнинах розвивається по смектиту й утворює сингенні зростки з кальцитом. Хімічний склад його постійний і відповідає формульному.

У межах кальцит-анальцим-стильбітової зони зміна базальту проявлена у заміщенні вулканічного скла смектитами, магнезіальними хлоритами й анальцимом. Плагіоклаз частково заміщується хлоритом і калішпатом, магнетит і піроксен практично незмінні.

Хлоритова зона. Як і в кальцит-анальцимовій зоні, вулканічне скло і плагіоклаз тут заміщується на смектит-хлоритові агрегати.

Морденіт-кварцова зона. Відповідна асоціація розвивається по смектитах і хлоритах магнезіально-залізного складу (рис. 4).

Морденіт метасоматично заміщує смектит і формує зростки з хлоритом. Особливістю морденіту є непостійний склад. Загалом, для морденітів Волині характерний підвищений вміст Na (до 11 ат. %) та різкі коливання значення Si/Al.

Ранній морденіт містить 4,0—6,05 ат. % Na; 3,20—3,56 — Ca; 1,22—1,75 — K; Si/Al ≈ 5.

Більш пізній морденіт асоціює з волокнистим халцедоном, утворює сингенні зростки з

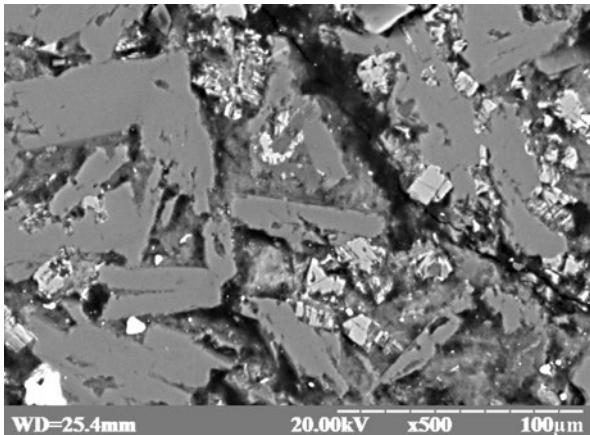


Рис. 6. Розчинення вулканічного скла
Fig. 6. Dissolution of volcanic glass

кварцом і має вищий вміст Na — від 7,10 до 11,2 ат. %. Відповідно, вміст Ca і K нижчий (від 2,06 до 3,02 та від 0,28 до 1,37 ат. %). Значення Si/Al становить 4,25—6,50.

У зоні поширення морденіт-кварцової мінералізації вулканічне скло заміщене смектитами, хлоритами магнезіально-залізного складу та, нерідко, морденітом (рис. 5). Плагіоклаз здебільшого заміщується на калієвий польовий шпат і хлорит; піроксен майже незмінений. У зонах поширення морденіту відбувається інтенсивне розчинення смектиту, внаслідок чого в базальті формуються високопористі ділянки (рис. 6).

Особливого значення в межах поширення морденіту набуває метасоматичне заміщення мінералів кварцом. Характерною рисою останнього є те, що у фронтальних зонах росту його індивідів росте самородна мідь. Ранні кварц-мідні агрегати ростуть сингенно з морденітом, більш пізні починають метасоматично заміщувати сингенний їм морденіт, а також усі супутні мінерали. Кварц із міддю заміщують новоутворені мінерали в порожнинах та породоутворювальні мінерали базальту. В мигдаликах та прожилках кварц-мідні агрегати розвиваються по хлориту, в зоні поширення кальцит-анальцимової мінералізації тільки по кальциту, псевдоморфно заміщуючи його. Кварц-мідне заміщення помітне й у основній масі породи, де кварц з міддю розвиваються переважно по смектит-хлоритизованому вулканічному склу і плагіоклазу.

У межах кальцит-цеоліт-кварцової метасоматичної колонки головні компоненти породи змінені різною мірою: максимально — вул-

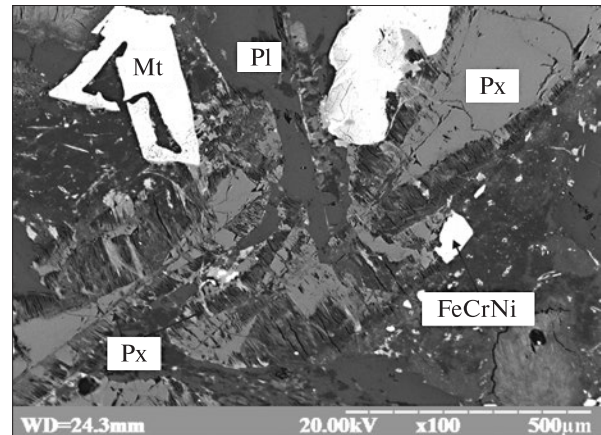


Рис. 7. Зміна піроксену (Px) і магнетиту (Mt), Pl — плагіоклаз

Fig. 7. Alteration of the pyroxene (Px) and magnetite (Mt), Pl — plagioclase

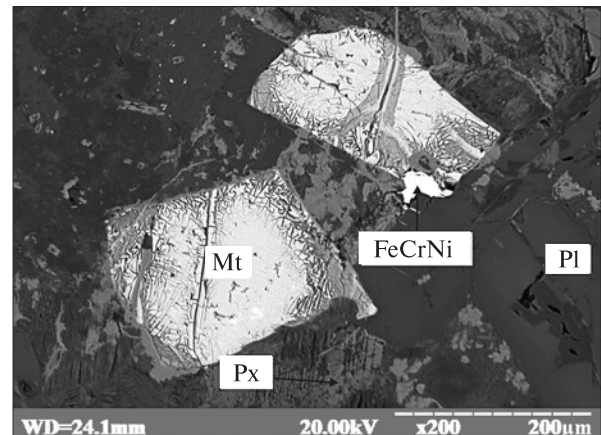


Рис. 8. Зміни базальту пізнього гідротермального етапу (Mt — магнетит, Pl — плагіоклаз, Px — піроксен)

Fig. 8. Alteration of basalt at the late hydrothermal stage (Mt — magnetite, Pl — plagioclase, Px — pyroxene)

канічне скло і частково — плагіоклаз, дещо менше — магнетит, майже незмінений піроксен.

Виявлено базальти зі специфічним характером змін, коли всі породоутворювальні мінерали — плагіоклаз, піроксен і магнетит — заміщуються на хлорит (рис. 7, 8), а вулканічне скло — на анальцим. З цими змінами пов'язані самородні олово, алюміній, залізо, інтерметаліди (Fe, Cr, Ni, Ti), хлориди олова і заліза, баделеїт.

Обговорення результатів. Породам трапової формації властиве метасоматичне змінення. Метасоматичні зміни головних породоутворювальних мінералів базальту, що відбулись під час його формування, тобто ще до повного остигання лави (над- і субсолідусні зміни), проявлені слабо.

Головні метасоматичні події пов'язані з існуванням гідротермальної системи та відбувались після повного остигання базальтового потоку. Доказом цього є наявність гравітаційних рівнів у порожнинах, складених яшмоїдами, що свідчать про промивання вулканічної товщі холодними водами. Залишкові порожнини заповнював палагоніт, який фіксує етап повного насичення системи водою.

Гідротермальні зміни проявлені в майже повному заміщенні вулканічного скла та палагоніту на смектит-хлоритову та кальцит-цеоліт-кварцову мінералізацію. Змінені породи формують єдину метасоматичну колонку.

Аналіз послідовності формування мінералів свідчить про два етапи метасоматозу — прогресивний і регресивний [3], в реалізації яких брали участь два типи розчину. Тектурно-структурні особливості вулканогенної товщі сприяли циркуляції поверхневих і підземних вод. Водні розчини відрізнялись за температурою і складом. Поверхневі води, які проникали донизу товщі, характеризувались високими значеннями фугітивності вуглекислоти. Активність H_2O і SiO_2 в цей час у флюїді незначна. В умовах цього метасоматозу формуються кальцит і Са-цеоліти. Зростання активності натрію призводить до формування натрових цеолітів, зокрема анальциму, через що в тилувій зоні колонки по смектит-хлоритових агрегатах магнезійного складу формується кальцит-анальцим-стильбітова асоціація.

Глибинні розчини, які піднімалися угору, характеризувались високою активністю кремнезему, що сприяло утворенню висококремнеземистих цеолітів. У фронтальній зоні метасоматичної колонки формується морденіт-кварцова асоціація, що, на відміну від кальцит-анальцимової, розвивається по хлоритах з дещо більшим вмістом заліза.

Морденітова зона є нестабільною та фіксує фронт прогресивного етапу метасоматозу, тобто фронт змішування розчинів, де нагромаджувалась самородна мідь разом з кварцом. Нестабільність морденітової зони проявляється у тому, що ранні зародження морденіту сингенні з кварцом та самородною міддю, пізніші заміщуються їх агрегатом. Особливістю цієї асоціації є збагачення на калій, що проявляється у розвитку калішпату з кварцом.

З розвитком кварцу розпочинається регресивний етап метасоматозу. У морденітовій зо-

ні він проявляється у розчиненні смектиту, заміщенні смектиту, морденіту та плагіоклазу кварц-мідним агрегатом, а в кальцит-анальцимовій зоні кварц із самородною міддю розвиваються по смектит-хлоритових агрегатах і псевдоморфно заміщують кальцит.

Загалом, зміни в межах всієї кальцит-цеоліт-кварцової метасоматичної колонки характеризувались певною вибірковістю: інтенсивні стосувались тільки вулканічного скла і частково — плагіоклазу, меншою мірою — магнетиту, піроксен залишався практично незмінним.

Поруч наявні локальні зони зі специфічним характером змін, які не залежать від мінерального складу порід. Внаслідок такого метасоматозу вся маса породи піддається інтенсивній переробці: плагіоклаз, піроксен і магнетит заміщуються на хлорит, вулканічне скло — на анальцим. Цей процес продуктивний на самородні олово, алюміній, залізо, інтерметаліди (Fe, Cr, Ni, Ti), хлориди олова і заліза. Ці зміни вказують на інший тип метасоматозу, пов'язаний з магматизмом ранньодевонського часу.

Висновки. Головні метасоматичні події, які відбулись з базальтом, пов'язані з гідротермальними процесами.

Гідротермально-метасоматичні перетворення базальтів були відірвані в часі від становлення базальтового потоку.

Існують два різночасових етапи гідротермально-метасоматичних змін.

Ранній їх етап пов'язаний з діяльністю гідротермальної системи, що призвела до формування самородномідного зруденіння в асоціації з кальцит-цеоліт-кварцовою мінералізацією. Зміни базальтів цього етапу відобразились у заміщенні вулканічного скла і плагіоклазу, магнетит і піроксен залишилися незмінними.

Пізній етап гідротермальних метасоматичних перетворень пов'язаний з магматизмом ранньодевонського часу. Він призвів до нагромадження самородних олова, алюмінія, заліза, інтерметалідів (Fe, Cr, Ni, Ti), хлоридів олова та заліза, баделейту.

Пізні гідротермально-метасоматичні зміни базальтів відобразились у заміщенні всіх породоутворювальних мінералів, найінтенсивніші перетворення відбулись із піроксеном і магнетитом.

ЛІТЕРАТУРА

1. Деревська К.І., Шумлянський В.О., Галецький Л.С. та ін. Геолого-генетична модель рудоутворюючої системи і пошукові ознаки самородномідного зруденіння в трапах Волині // Наук. пр. Ін-ту фундам. досліджень. — 2006. — С. 46—55.
2. Квасниця І.В., Павлишин В.І., Косовський Я.О. Самородна мідь України. Геологічна позиція, мінералогія і кристалогенезис. — К.: Логос, 2009. — 171 с.
3. Скакун Л.З., Мисяк І.М. Місце самородної міді в процесах гідротермального перетворення базальтів Волинської серії // Мінерал. зб. — 2010. — № 60, вип. 2. — С. 75—88.
4. Bialowolska A., Bakun-Czubarow N., Fedoryshyn Y. Neoproterozoic flood basalts of the upper beds of the Volhynian Series (East European Craton) // Geol. Quart. — 2002. — 46 (1). — P. 37—57.
5. Moore J.G. Water content of basalt erupted on the ocean floor // Contribs Mineral. and Petrol. — 1970. — 28. — P. 272—279.

Надійшла 26.04.2012

І.М. Мисяк, Л.З., Скакун, Р.Я. Серкиз

СТАДИЙНОСТЬ ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МЕТАСОМАТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МЕДЕНОСНЫХ БАЗАЛЬТАХ ВОЛЫНСКОЙ СЕРИИ

Рассмотрены структура и состав вулканогенной толщи нижнего венда Волини в контексте размещения самородномедного оруденения. Исследован минеральный состав метасоматических изменений. Установлена последовательность метасоматических событий в базальте лавовых потоков. Изменения пород происходили в ходе их формирования (надсолидусное замещение минералов). Основной этап метасоматоза связан с гидротермальными процессами, ранний этап метасоматических изменений — с деятельностью гид-

ротермальной системы, которая привела к самородномедному оруденению в ассоциации с кальцит-цеолит-кварцевой минерализацией. Изменения базальта этого этапа отобразились в замещении вулканического стекла и плагиоклаза. Поздний этап гидротермальных метасоматических превращений связан с раннедевонским магматизмом, приведшим к накоплению самородных олова, алюминия, железа, интерметаллидов (Fe, Cr, Ni, Te), хлоридов олова и железа, бадделеита. Поздние гидротермально-метасоматические изменения базальта отобразились в замещении всех породообразующих минералов.

I.M. Mysiak, L.Z. Skakun, R.Ya. Serkiz

STAGES OF THE HYDROTHERMAL-METASOMATIC ALTERATION IN COPPER-BEARING BASALT OF THE VOLYN SERIES

A structure and composition of Lower Vendian volcano-genic rocks of Volyn have been considered in a context localization of native copper mineralization. Mineral composition of metasomatic alteration has been investigated. The sequence of metasomatic events in basaltic flows has been set. The alteration of rocks took place during their forming (alteration of minerals above solidus). The basic stage of metasomatism is related to the hydrothermal processes. The early stage of metasomatic alteration is related to activity of the hydrothermal system that resulted in native copper ore in an association with calcite, zeolites, and quartz. The changes of basalt of this stage were represented in alteration of volcanic glass and plagioclase. The late stage of hydrothermal metasomatism alteration was related to magmatism of Early Devonian time and resulted in accumulation of native tin, aluminium, iron, intermetallics (Fe, Cr, Ni, Ti), chlorides of tin and iron, baddeleyite. Late hydrothermal-metasomatism changes of basalt were represented in alteration of all basaltic minerals.

**ЯКОВ НИКОЛАЕВИЧ БЕЛЕВЦЕВ И ПРОБЛЕМЫ РУДООБРАЗОВАНИЯ
(к 100-летию со дня рождения академика НАН Украины Я.Н. Белевцева)**



Академик НАН Украины Яков Николаевич Белевцев обладал особенным талантом геолога-разведчика и ученого. Он был увлеченным человеком, удачливым искателем и первооткрывателем многих месторождений железа, марганца и урана, пытливым ученым, стремившимся объяснить увиденное, найти то, что еще никому не давалось. Да и человеком он был ярким, жизнерадостным, заражал окружающих оптимизмом, умел организовать своих соратников на общее дело и добиться поставленной цели в науке и в решении практических вопросов.

Я.Н. Белевцев родился 7 апреля 1912 г. в с. Орехово Курской обл. в семье крестьянина. Был младшим в семье, рос с тремя братьями и тремя сестрами. Его братья участвовали в Гражданской войне, работали в Донбассе, куда после окончания начальной школы 12-летний Яша Белевцев уехал "зайцем". Закончив семилетку учился в Горпромуче, три года работал кузнецом, слесарем, машинистом вру-

бовой машины в угольной шахте. В 1931 г. поступил в Днепропетровский горный институт (ДГИ) на геологический факультет. Несмотря на неполное среднее образование в институте он учился на "отлично", кроме того, возглавил институтскую комсомольскую организацию. Однако не миновали его партийные чистки — в 1933 г. он был исключен из партии как сын кулака. Позже его отец был признан середняком, а Яков Николаевич восстановлен во всех правах. Учась в институте, он женился в 1935 г. на Варваре Сергеевне Трифоновой, в 1937 г. у них родился сын Рудольф, а в 1940 — дочь Людмила. Варвара Сергеевна, геолог-петрограф, была всю жизнь рядом с Яковом Николаевичем, помогала ему в работе: описывала шлифы, корректировала отчеты и статьи.

После окончания ДГИ в 1937 г. полгода Яков Николаевич работал по распределению на полиметаллическом месторождении Садон в Северной Осетии. В конце этого же года был направлен в Криворожский железорудный бассейн (Кривбасс), где работал старшим геологом рудника им. Дзержинского, затем (1939—1941) — начальником отдела геологической съемки треста "Кривбассразведка". Кривбасс, а с ним и г. Кривой Рог, быстро развивались, поскольку здесь добывали около 60 % железной руды страны. За два года до войны Яков Николаевич с поисково-съёмочными работами прошел вдоль всей Криворожской железорудной полосы и получил общее представление о геологическом строении и рудоносности Кривбасса. Тогда у него и зародились новаторские идеи о том, что криворожская железорудная толща состоит не из одного или двух пластов, как считалось ранее, а из нескольких (до десятка) железорудных пластов, круто уходящих на глубину и образующих крупный Криворожский синклиниорий. Позд-

нее было уточнено количество таких пластов — семь. Эта схема в корне меняла представления о геологической структуре Кривбасса и увеличивала перспективы распространения железных руд на глубину. Во время геологической съемки Яков Николаевич обратил внимание на то, что железистые породы переходят в богатую руду за счет утонения или исчезновения кварцевых прослоев. Это явление он объяснил тем, что через железистые породы в зонах трещиноватости циркулировали метаморфогенные растворы и выщелачивали SiO_2 , что приводило к обогащению их железом и образованию железных руд. Залежи железных руд формировались в виде рудных столбов в местах региональных изгибов ядерной части синклиория. Еще до войны такая структура Кривбасса была подтверждена на глубину нескольких сотен метров, а после войны уже до 2000—2500 м. Эти данные легли в основу его теории метаморфогенного рудообразования. Геологическая карта Кривбасса, построенная Я.Н. Белевцевым, во время войны висела на стене кабинета министра черной металлургии СССР И.Ф. Тевосяна.

Осенью 1941 г. Яков Николаевич был направлен в Таштагольский район Горной Шории (Кузнецкий Алатау) на поиски остро необходимых стране месторождений марганца, который, как известно, составляет около 30 % броневой стали для танков. Основной район его добычи — Никополь — был захвачен, а Чиатура блокирована немцами. Ученому удалось открыть и разведать большое Лебединское месторождение марганца, за что он был награжден первым своим орденом "Знак Почета". Геологическая работа была нелегкой. Яков Николаевич рассказывал, как однажды он еле выбрался из глубокого разведочного шурфа-дудки глубиной до 40 м, поскольку незакрепленные стенки шурфа начали быстро осыпаться, а после подъема бадьи с ним рухнули вниз.

Весной 1944 г. Яков Николаевич вернулся в освобожденный от немцев Кривбасс и в должности главного геолога Геолтреста занялся восстановлением железорудной базы Кривбасса. В августе 1945 г. было распространено постановление Совмина СССР, предписывающее всем геологам направить усилия на поиски месторождений урана, необходимого для создания атомной бомбы. В то время господствовали представления о том, что урано-

вые руды связаны лишь с молодыми гидротермальными процессами. Яков Николаевич на свой страх и риск начал проверять на радиоактивность все имеющиеся образцы пород на обычном учебном электроскопе. Вначале изучал случайные образцы маркированного керна во дворе Геолтреста, а затем, после возвращения из эвакуации геологических фондовых материалов, стал систематически обследовать кернохранилища. Много было перепробовано образцов, прежде чем попались породы со щелочным амфиболом, которые раздвинули лепестки электроскопа, поскольку были радиоактивными и содержали уран. Всего было отобрано 30—35 таких образцов из скважин и шахты "Капитальная" рудников Первомайский и Желтая Река с глубины 100—200 м. Шахты были еще затоплены и спуститься к ним исследователь смог лишь через несколько месяцев. Собранные образцы отправили в Москву, где было установлено, что впервые в СССР обнаружена промышленная урановая руда. Так было открыто Первомайское урановое месторождение, а затем в конце 1946 г. после откачки воды из шахты "Капитальная" — крупнейшее первое в СССР урановое Желтореченское месторождение.

В 1951 г. Я.Н. Белевцев за его открытие, разведку и освоение получил Сталинскую премию первой степени. В разведке Желтореченского месторождения активное участие принимали С.А. Скуридин и Г.И. Каляев. На базе этого месторождения построен комбинат и целый город — Желтые Воды, но, к сожалению, среди его жителей мало кому известно, кто был первооткрывателем этого уникального месторождения.

В 1953 г. по приглашению Президиума АН УССР Яков Николаевич с семьей переехал в г. Киев, где возглавил отдел, а потом и сектор в Институте геологических наук АН УССР по изучению урановых и железных руд. Он к тому времени уже защитил кандидатскую (1946) и докторскую (1952) диссертации, был избран членом-корреспондентом АН УССР (1951). Его первыми сотрудниками были Г.И. Каляев, С.И. Скуридин, В.И. Скаржинский, Б.И. Горошников, Г.В. Тохтуев, Н.П. Гречишников, П.К. Лагутин, Ю.П. Мельник, Ю.М. Епатко, Ф.И. Жуков, В.Б. Коваль, М.А. Ярошук, Е.И. Сушук и др. Тогда же Яков Николаевич читал курс лекций о структуре рудных полей в Киевском университете, за что получил в 1955 г.

звание профессора. В 1967 г. его избрали академиком АН УССР. Он — трижды лауреат Государственных премий СССР и УССР.

В результате многолетних геолого-металлогенических исследований, проводимых коллективом Отделения металлогении Института геохимии и физики минералов АН Украины (с 1969 г.) под руководством Я.Н. Белевцева, была сформулирована и обоснована теория метаморфогенного образования рудных месторождений.

Благодаря энергии ученого в 1978 г. был построен корпус для Отделения металлогении с необходимым научным оборудованием и лабораториями. В этом корпусе сейчас располагается Институт геохимии окружающей среды НАН Украины.

Яков Николаевич опубликовал десятки монографий и более 300 научных работ, где изложены результаты геолого-поисковых и физико-химических исследований рудообразующих процессов. Воспитал около двух десятков докторов и полусотни кандидатов наук. Участвовал с докладами на многих международных геологических конгрессах, симпозиумах и совещаниях — в Мексике (1956), Праге (1963), Индии (1964), Чехословакии (1968), Токио (1970), Канаде (1972), Варне (1974), Австралии (1976). Вместе со своими соратниками ученый ознакомился почти со всеми крупными рудными месторождениями СССР, со многими в Восточной Европе, Китае, Индии. Его геологическое и научное наследие оказало и будет оказывать большое влияние на геологическую науку и практику Украины, стран, ранее входивших в состав СССР, и всего мира.

Жизнь Якова Николаевича была необычайно яркой, многообразной и во многом может служить примером для подражания. Он был быстрым, напористым, сообразительным, трудолюбивым, компанейским, доброжелательным и очень везучим. Академик АН СССР В.И. Смирнов, выдающийся ученый в области полезных ископаемых, назвал его "криворожским Лутугиным", сравнив с известным родоначальником геологии Донбасса. Его также можно назвать главным геологом Кривбасса, поскольку практически геологоразведочные работы там он возглавил сразу после войны, а после 1953 г. оставался их научным руководителем, определяя главные направления исследований. Но ведущие интересы его научной и практической деятельности были сосредото-

чены на решении фундаментальных проблем рудообразования. Для этой цели проводились полевые поисково-разведочные работы и бурились скважины, изучались стратиграфия, тектоника, петрография геологических комплексов, проводились аналитические работы, в том числе исследования газовой-жидких включений, минералогических термобарометров, изотопов, ставились эксперименты по фильтрации флюидов через породы и рудоотложению в них. Учитывая все возрастающую роль урана для ядерной энергетики, этому элементу было уделено максимальное внимание. Было, например, доказано, что для переноса и отложения урана благоприятна температура не более 300 °С.

Среди сложных проблем рудообразования, которые мы нередко обсуждали (он как рудник, а я как петрограф), прежде всего можно выделить такие, как перенос рудных компонентов флюидами и характер рудоотложения. Часто процесс рудоотложения резко отличается как от метасоматического, так и от метаморфического процессов, поскольку метасоматоз осуществляется при постоянном объеме с изменением состава системы, а для метаморфизма характерно постоянное давление и изохимичность системы (кроме газовых компонентов). В природе же в процессе рудоотложения нередко изменяются и объем, и состав системы. Кроме того, необходимое условие рудоотложения — значительная миграция рудоносного флюида, что возможно лишь при хорошей проницаемости зоны рудообразования. И действительно рудные залежи железа, урана, золота и полиметаллов локализируются в хорошо проницаемых для рудных флюидов разломно-трещинных и катакластических зонах в виде линейных тел метасоматического замещения (часто метасоматических жил) и нередко вместе с пустотами, которые могут быть выполнены жилами. То есть можно различать жилы метасоматические и жилы выполнения. Древние (архейские и раннепротерозойские) рудные залежи претерпевают метаморфическую переработку, которая их деформирует и ликвидирует незаполненные пустоты. Таким образом, рудоотложение в целом — это метасоматический процесс, проходящий в проницаемых зонах. При такой тектоно-метаморфической переработке рудожильный комплекс выглядит как псевдоконгломерат. Такие породы хорошо известны на

Украинском щите, а также в Южной Африке в виде богатых золотом и ураном знаменитых конгломератов Витватерсранда. Эти проблемы рудообразования детально обсуждались в работах Я.Н. Белевцева и по сей день заслуживают пристального внимания геологов-рудников.

В 1980-е гг. в СССР была сделана попытка решить накопившиеся проблемы глубинной геологии и рудообразования при помощи программы сверхглубокого бурения. Для Украины после долгого обсуждения был принят проект бурения Криворожской сверхглубокой скважины (КСГС) в западной части Криворожской структуры до глубины 12 км с целью пересечь железорудную формацию и залегающие ниже комплексы. Этот проект был предложен Я.Н. Белевцевым. КСГС была забурена в 1984 и остановлена в 1994 г. на глубине около 5500 м. Она дала уникальную информацию о глубинных горизонтах украинского докембрия и Криворожской структуры. Мне как петрологу неоднократно пришлось бывать на КСГС с Яковом Николаевичем и изучать керн этой скважины вместе с главным геологом экспедиции сверхглубокого бурения Н.С. Курловым. Материалы КСГС оказали и будут оказывать большое влияние на изучение геологии докембрия, рудообразования, геохимии и геофизики Украины и других регионов.

В 1980-х гг. Я.Н. Белевцев был одним из инициаторов геолого-поисковых и научных работ в Украине на золото, но не успел эту программу развить. Правда, несколько лет назад кандидатскую диссертацию по изотопной геохимии Клинцовского золоторудного месторождения в Приингулье успешно защитил внук Якова Николаевича — Александр Рудольфович Белевцев. Его внучка Мария Рудольфовна Белевцева работает инженером-геологом в УкрГГРИ. Геологическая династия Белевцевых продолжается!

Во время полевых работ Яков Николаевич с коллективом обычно останавливался на базе отдыха Криворожской геолого-разведочной экспедиции на р. Боковенька. Там были вагончики, лодки, кухня и даже бильярд. Эта база была близка к объектам полевых работ — обнажениям кристаллических пород между Кривым

Рогом и Кировоградом. Возле последнего в 1964 г. было открыто крупное Мичуринское урановое месторождение, а затем ряд других урановых, золоторудных и редкометалльных месторождений в Кировоградском районе.

Мне часто приходилось участвовать в геологических экспедициях под руководством отца, академика НАН Украины Я.Н. Белевцева в 60—80-х гг. прошедшего века в Кривбассе и, например, по программе изучения железисто-кремнистых формаций докембрия (ЖФД) по всему СССР. В те времена мы выезжали в поле каждый год на месяц-два — Кривбасс, Кировоград, Побужье, Курская магнитная аномалия, Прибалтика, Карелия, Кольский п-ов, Забайкалье, Урал, Курильские о-ва. Это были увлекательные путешествия, поиски и находки, тайны, для открытия которых нужны не только знания, опыт и терпение, проекты и финансы, буровые станки, геологический молоток и микроскоп, но еще и особый талант поисковика — воображение, вера в удачу и сама удача! И все это было у Якова Николаевича. Он многих "заразил" геологией. Но главное — он родился, жил и работал в нужное время и в нужном месте, когда геологические поиски и разведка были востребованы, да еще как востребованы: то железо и марганец для строек, танков и орудий, то уран для атомного оружия и энергетики! Я.Н. Белевцев был увлечен наукой и влюблен в геологию, в работу, в Кривбасс. Он и ушел из жизни в трудное перестроечное время, когда почувствовал, что не востребован так, как ранее. Ушел 29 августа 1993 г.

Ученый успел многое сделать, открыть, обосновать, опубликовать. Всегда и везде он создавал творческие коллективы геологов, которые были увлечены его идеями и работали как единый организм; умел ладить с начальством и был "отцом родным" для единомышленников. Хоть был непрост, умен и умел. Его энергии не было границ.

Яков Николаевич оставил после себя открытые им месторождения, добрую память людей, научные работы, геологические идеи, гипотезы и теории, которые будут развивать дальше его соратники, ученики, последователи, дети, внуки, а также свою жизнь — как пример для подражания.

Р.Я. Белевцев

КНИГА "МІНЕРАЛОГІЯ В ОСОБАХ: НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК": НЕТРАДИЦІЙНИЙ ПІДХІД ДО ВИКЛАДУ ІСТОРІЇ НАУКИ

У 2011 р. у Києві видавництвом "Інститут обдарованої дитини" опублікована монографія "Мінералогія в особах: навчальний посібник" (автори В.І. Павлишин, С.О. Довгий). У посібнику наведено стислі науково-біографічні нариси про видатних учених, працями або іншою діяльністю яких закладено фундамент стародавньої мінералогії й створено наукові засади для всебічного розвитку сучасної мінералогічної науки. Книга обсягом 212 с., добре ілюстрована портретами вчених, кольоровими фото мінералів.



Кожна галузь науки має історію розвитку, адже вона розпочиналася і продовжувалася людьми, особистостями, які розуміли значення тих чи інших фактів для пояснення розвитку природи і суспільства. На певному етапі процесу слід зупинитися, критично оцінити пройдений шлях, зрозуміти досягнення й недопрацювання і окреслити напрями подальшого розвитку.

Не оминуло це й мінералогії — науки, що розвивалася від появи людини з її допитливим розумом в доісторичний час і задовго до виникнення писемності та перших відомих пи-

семних джерел, науки, з якої розпочинався видобуток корисних копалин. Вона є родоначальницею геологічних наук і разом з геологією входить до дев'яти класичних фундаментальних наук. Об'єкт мінералогії — мінерал як головне джерело генетичної інформації про процеси мінералогенезу і складова мінеральної сировини визначає передумови пошуків, розвідки та оцінки родовищ корисних копалин.

Мінералогія, назва якої увійшла в літературу з легкої руки англійського природодослідника Роберта Бойля (1690), безперервно розвивалася. Темпи розвитку і масив нагромадженої інформації весь час зростали, тому зазвичай кожен підручник з мінералогії розпочинається з короткого побіжного викладу історії та переліку вчених, які тією чи іншою мірою причетні до її розвитку.

Саме такій плеяді видатних вчених-мінералогів і присвячена книга "Мінералогія в особах: навчальний посібник" (К.: ІОД, 2011. — 212 с. (автори В.І. Павлишин, С.О. Довгий)), що складається з основної частини "Мінералогія в особах" і додатку "Мінерали та особи".

Мета цього незвичного видання традиційна — висвітлити минуле мінералогії та досягнення науки про мінерали від перших кроків до сьогодення. Однак за формою виклад матеріалу нетрадиційний — максимальна стислість, інколи кількома рядками, здебільшого хронологічно, але з обов'язковою прив'язкою до осіб. Це сприяє його кращому сприйняттю і засвоєнню, адже не секрет, що у підручниках з мінералогії, виданих дотепер, розділи про її

історію сприймаються студентами (і не лише) з низькою ефективністю. Крім того, певною мірою заповнено прірву радянської доби, коли навіть видатним ученим в силу різних причин не знаходилося місця у бібліографічних довідниках.

В основній частині посібника з необхідною детальністю охарактеризовано видатних вчених, науковими працями і діяльністю яких закладено як підгрунття мінералогії та кристалографії, розпочинаючи від давніх часів, які створювали наукові засади всебічного розвитку новітньої мінералогічної науки. Їхніми працями зафіксовано той факт, що на межі тисячоліть досягнення мінералогії й її окремих розділів — кристалохімії, морфології та генезису мінералів, регіональної, систематичної та експериментальної мінералогії, біомінералогії, наномінералогії, прикладної мінералогії тощо — незаперечні.

Біографічні нариси вдало доповнені портретами видатних вчених. Видання прикрасили дві колективні світлини сучасних українських і російських вчених-мінералогів, багато з яких залишилися, на жаль, уже лише в нашій пам'яті.

Посібник істотно прикрасив обширний Додаток, в якому наведено фото зразків мінералів з Мінералогічного музею С.О. Довгого. Серед них відомі з давніх-давен і нещодавно відкриті мінерали неоднакового віку і розмаїтої конституції, з цікавими властивостями і різним практичним значенням. Завдяки цьому висвітлено історію відкриття і дослідження мінералів, у якій, зрозуміло, належне місце відведено особам, науковцям і практикам.

У такому нетрадиційному виданні, звісно, не обійшлося без деяких недопрацювань, тому авторам, які просять конструктивної критики, порадимо наступне.

Насамперед, за можливості слід ліквідувати нерівномірність наведених бібліографічних даних. У виданні вказано, що воно орієнтовано

головним чином на студентів. Якщо це так, то матеріал додатку слід викласти чітко відповідно до кристалохімічних засад сучасних підручників з мінералогії, а не у вигляді загальнопізнавальної статті.

Назви монографій чи визначальних статей мають бути поданими мовою оригіналу (а їхній переклад українською за необхідності), як це зроблено, до прикладу, для прізвищ учених та деяких дефініцій. Цитати також бажано наводити мовою оригіналу.

Потребують уточнення назви деяких наукових праць, як от монографій Н.В. Петровської (с. 123) чи М.П. Єрмакова (с. 128).

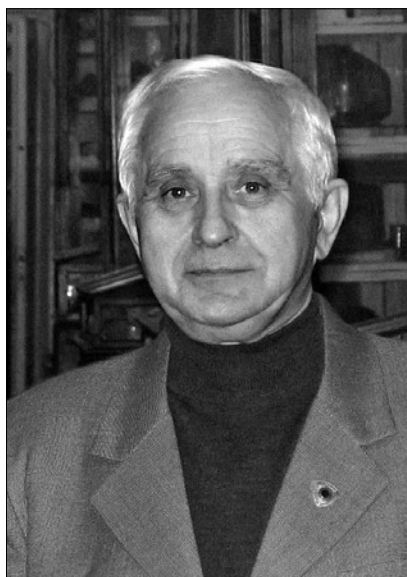
Ці зауваження чи уточнення не мають принципового характеру і легко можуть бути враховані у наступному виданні книги, потреба у якому, безсумнівно, виникне.

Посібник написаний сучасною українською мовою і читається на одному підході, надає можливість зануритися у глибини мінералогії, довідатися про тих, хто стояв біля витоків науки і доклав значних зусиль, щоб розвинути її до сучасного високого рівня. Така фрагментарна, але конкретна форма висвітлення минулого мінералогії сприяє глибокому розумінню читачами фундаментального значення цієї науки у розвитку суспільства і світової цивілізації. Важливо й те, що підкреслено роль видатних вчених українського походження у популяризації мінералогії в Україні, сприяння зростанню національних кадрів, підготовки висококласних спеціалістів.

Книга буде цінною не лише для студентів, науковців і педагогів, але й усіх, хто цікавиться історією та становленням мінералогії, внеском окремих особистостей у розвиток фундаментальної науки. Як значущу для підвищення мінералогічної культури суспільства її можна рекомендувати й аматорам та колекціонерам мінералів.

Ігор Наушко

ВІКТОРУ МИКОЛАЙОВИЧУ КВАСНИЦІ – 70



8 квітня цього року виповнилось 70 років від дня народження відомого в Україні та за її межами мінералога і кристалографа, одного з найавторитетніших у нашій державі дослідника алмазів, президента Українського мінералогічного товариства (УМТ), завідувача відділу проблем алмазонасності Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семченка НАН України (ІГМР), доктора геолого-мінералогічних наук, професора Віктора Миколайовича Квасниці.

Віктор Квасниця народився в 1942 р. в с. Грицеволя на Галичині, у селянській сім'ї. У 1958 р., закінчивши Лопатинську середню школу (с.м.т. Лопатин, Львівська обл.), охоплений бажанням сіяти "розумне, добре, вічне", він вступив у Бродівське педагогічне училище (м. Броди, Львівська обл.). З дипломом шкільного вчителя 1 серпня 1961 р. він розпочав свою освітянську працю у школі с. Станіславчик рідної області та вже через два місяці був мобілізований до лав Радянської армії. За три роки служби і роздумів про майбутній фах

Віктор Квасниця вирішує присвятити себе геології, успішно складає вступні іспити на геологічний факультет Львівського державного університету імені Івана Франка і з 1 вересня 1964 р. стає студентом.

Серед майбутніх геологів Віктор Квасниця вирізняється серйозним ставленням до навчання, допитливістю, схильністю та прагненням до наукової праці. Здібного студента помітив завідувач кафедри кристалографії геологічного факультету, відомий дослідник якутських алмазів, професор Збігнев Владиславович Бартошинський і залучив другокурсника до вивчення кристалографії, а згодом й інших властивостей алмазу. Вчитель не помилюся у виборі — для учня всебічне вивчення алмазу з різних регіонів світу стало справою усієї подальшої наукової діяльності.

У 1969 р. професор, а невдовзі — академік АН УРСР Євген Костянтинівич Лазаренко, очоливши Інститут геологічних наук АН УРСР, пропонує Вікторові Квасниці — випускнику геологічного факультету за спеціальністю "геохімія", продовжити навчання. Вступивши до аспірантури В.М. Квасниця займається виключно мінералогічним і кристалографічним вивченням алмазів України у новоствореному відділі регіональної та генетичної мінералогії. Закінчити навчання в аспірантурі довелося уже в Інституті геохімії та фізики мінералів АН УРСР (нині ІГМР), куди в серпні 1972 р. був переведений відділ академіка Є.К. Лазаренка.

Через два роки після закінчення аспірантури В.М. Квасниця захищає кандидатську дисертацію на тему "Мінералогія и кристалографія алмазов України" (1974) і продовжує наукову працю під керівництвом академіка у тому ж відділі, спочатку молодшим, а вже з квітня 1980 р. — старшим науковим співробітником. З огляду на глибокі знання

молодого кандидата геолого-мінералогічних наук з мінералогії та геології в цілому, у травні 1980 р. його призначають вченим секретарем Інституту геохімії і фізики мінералів АН УРСР, на цій посаді він перебуває до вересня 1982 р.

Не зважаючи на завантаженість науково-організаційними питаннями і різноманітною дослідницькою роботою за тематикою відділу регіональної та генетичної мінералогії, Віктор Миколайович не полишає вивчення алмазів України. Оскільки кристали цього мінералу переважно мікроскопічні, то їх вивчення вимагає спеціальних методичних підходів і майстерності, притаманних саме В.М. Квасниці. У цьому напрямі він працює багато, ювелірно, творчо і результативно. Його науковими статтями, особистими та написаними у співавторстві, рясніють відомі фахові журнали мінералогічного напрямку України та Росії.

Повнота досліджуваних колекцій алмазу з різних геологічних формувань багатьох регіонів України та з кімберлітів декількох алмазодносних провінцій світу, глибоке і всебічне вивчення цього мінералу дали вагомий результат наукового і практичного значення. Вони і лягли в основу написання дисертації під назвою "Типоморфізм мікрокристаллов алмаза", яку В.М. Квасниця успішно захистив у 1992 р., здобувши науковий ступінь доктора геолого-мінералогічних наук.

Ще до захисту докторської дисертації почалося сходження Віктора Миколайовича службовою драбиною. У червні 1990 р. він став завідувачем лабораторії електронної мікроскопії відділу проблем алмазодносності. Найприкметнішим та найголовнішим було те, що тематика нового відділу повністю відповідала провідному напрямку наукових інтересів В.М. Квасниці. Тому не дивно, що у 1996 р. відділ проблем алмазодносності в ІГМР очолив саме він.

Маючи великий досвід з вивчення мінералогії, кристалографії та генетичних особливостей алмазу і супутніх мінералів родовищ Якутії, Біломор'я, Казахстану, Південної Африки, Бразилії та Австралії, порівнюючи їх з даними вивчення алмазів України, Віктор Миколайович спрямовує тематику відділу на встановлення генезису останніх, а також на масштабне вивчення кристалографії мінералів України. Для декількох десятків мінералів із різних регіонів ним вперше проведені детальні кри-

сталографічні дослідження, більшість результатів яких ввійшли в монографічні праці з мінералогії України чи висвітлені в окремих публікаціях.

У цій складній, але дуже важливій справі він особисто дуже багато і плідно працює, використовує лабораторну базу ІГМР, а згодом сучасну аналітичну базу Німеччини, співпрацює з її вченими та вченими інших країн. Його спокійна, зовні непоказна, але цілеспрямована, виважена до деталей праця останнього десятиліття просто вражає. Віктор Миколайович — яскравий приклад вченого, вірного на все життя один раз обраному предмету дослідження, він працює до самозабуття не за почесні регалії, фінансові вигоди чи скороминушу славу, його веде всеохопне прагнення до нового знання.

Однак ювіляру судилося займатись не тільки наукою: тривалий час Віктор Квасниця був вченим секретарем Постійної комісії мінералогії і геохімії Карпато-Балканської геологічної асоціації (КБГА), згодом очолив цю комісію та національну підкомісію мінералогії КБГА. У тому, що побачили світ чотири томи книги "Мінерали Українських Карпат" (Київ-Львів, 1990, 1995, 2003, 2011) і спільне з мінералогами Угорщини, Румунії, Словаччини, Польщі та Чехії англійське видання "Minerals of the Carpathians" (Прага, 2002) — велика заслуга ювіляра як автора, редактора й організатора.

У 2001 р. на шостому з'їзді Українського мінералогічного товариства мінералоги України обрали його президентом УМТ. Віктор Миколайович сприйняв цю довіру зовні спокійно, бо знав, що без розвитку української мінералогії в цілому неможливе вирішення проблем розвитку мінерально-сировинної бази держави. На той час становище УМТ в усіх відношеннях було непростим, постало питання щодо доцільності продовження його діяльності. Віктор Миколайович спокійно і розважливо, як звик робити усе, почав активізувати діяльність Товариства. Результати не забарились: завдяки його ініціативі, старанням, безпосередній активній участі в 2004 р. засновано щорічний науковий журнал "Записки Українського мінералогічного товариства", незмінним головним редактором якого є В.М. Квасниця. Без сторонньої фінансової допомоги, лише завдяки взаємовигідній співпраці УМТ з виробничими геологічними організаціями, навчальними закладами геоло-

гічного профілю, Спілкою геологів України товариство щорічно випускає високохудожні календарі з інформацією про мінеральні багатства різних регіонів України, проводить конференції, з'їзди, наукові читання. Під егідою УМТ щорічно проводиться конкурс на здобуття премії імені академіка Є.К. Лазаренка для молодих вчених-мінералогів, започатковано випуск спеціальних поштових знаків із зображенням мінералів і відомих мінералогів, вшановується пам'ять видатних мінералогів і кристалографів, а головне — активізується діяльність відділень УМТ і їх взаємна співпраця. В усьому цьому велика заслуга насамперед президента УМТ В.М. Квасниці. Тому на сьомому і восьмому з'їздах (2006, 2011) українські мінералоги знову обрали його президентом УМТ.

Віктор Миколайович як кристалограф і мінералог не міг не бути зачарованим красою природних кристалів. Він знає внутрішню причину краси кристалів і несе свої знання іншим, популяризує науку про природні кристали, ніби хоче сказати пересічним українцям: подивіться, яку красу містять в собі надра нашої землі, пізнавайте її, збагачайтесь духовно та бережіть цей безцінний скарб. З цією метою В.М. Квасниця разом зі співавторами пише кілька науково-популярних праць про кристали мінералів України, про алмаз і самородне золото — "Природные кристаллы Украины" (Львов : Свит, 1990, співавтори — В.І. Павлишин, О.І. Матковський); "Многоликий алмаз" (Донецк, 1993, співавтори — О.Д. Харків, Б.С. Панов); "Природа алмаза" (Київ : Наук. думка, 1994, співавтори — О.Д. Харків, М.М. Зінчук); "Самородное золото Украины" (К. : АртЕк, 1996, співавтор — І.К. Латиш) та низку статей про природні кристали в різних науково-популярних журналах, виступає по радіо та телебаченню.

Про внесок В.М. Квасниці у мінералогію й кристалографію взагалі й України зокрема можна написати ще багато, але щоб не втомлювати читачів просто охарактеризуємо значний творчий доробок вченого. Це понад понад 360 друкованих праць, в тому числі одна особиста монографія ("Мелкие алмазы". — Київ : Наук. думка, 1985) і 11 монографій у співавторстві, в більшості з яких Віктор Миколайович очолює список авторів. Свою спра-

ву наш ювіляр передавав і передає здібним молодим дослідникам і в 2008 р. заслужено одержав звання професора.

За здобутки у мінералогічній науці ювіляр нагороджений знаком Міністерства освіти і науки України "За наукові досягнення" (2008), а у 2011 р. за багаторічну плідну наукову, науково-організаційну і громадську діяльність, підготовку наукових кадрів та вагомі творчі здобутки у кристалографічних і мінералогічних дослідженнях — Почесною грамотою Президії НАН України. У 1992 р. книга "Природные кристаллы Украины" була відзначена дипломом Всесоюзного мінералогічного товариства як одна із найкращих робіт з популяризації мінералогії та кристалографії.

Завершуємо свою розповідь про Віктора Миколайовича тим, з чого, може, слід було починати. Немає сумніву, що всі здобутки в науці та житті досягнуті ним завдяки характеру, волі, енергії та розуму. Ці якості успадковуються від батьків, формуються в сім'ї, а от розвинути чи загубити їх — залежить від самої людини. Віктор Миколайович спадок батьків розвинув і примножив, виховавши у собі високе почуття обов'язку, вірності обраній справі, своєму роду і народу, органічного та вічного зв'язку зі своєю землею.

У цьому короткому нарисі ми не намагалися охарактеризувати результати наукових досліджень ювіляра, лише окреслили основні напрями його наукової, науково-організаційної, педагогічної і громадської діяльності.

Вітаючи шановного Віктора Миколайовича Квасницю, відомого кристалографа і мінералога, доброзичливого друга і колегу, шляхетну людину, щирого патріота зі славним 70-літтям від усього серця бажаємо йому міцного здоров'я, щастя та добра на довгі роки, здійснення усіх задумів і планів у науці, мрії і прагнень у особистому житті, сім'ї та родині, в нашій славній Україні.

Д.К. Возняк, Ю.А. Галабурда, Г.О. Кульчицька

Редколегія і редакція "Мінералогічного журналу" приєднуються до поздоровлень активному учаснику його роботи — члену редколегії та рецензентові. Нехай Ваші наукові знання і редакторський досвід й надалі служать зміцненню авторитету українського мінералогічного видання, вельмишановний Вікторе Миколайовичу!

Амашукелі Юлія Аркадіївна — асп. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Бєлєвцев Рудольф Якович — д-р геол.-мінерал. наук, чл.-кор. НАН України, зав. від. ДУ ІГНС НАН України, Київ

Бєркєлієв Тимур Казандурдыевич — канд. геол.-мінерал. наук, гл. спеціаліст. Компанія "ГПБ Нефтегаз Сервісиз", Москва, Росія

Брик Олександр Борисович — д-р фіз.-мат. наук, чл.-кор. НАН України, проф., зав. від. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Wiedenbeck Michael — dr. Geoforschungszentrum, Potsdam, Germany

Возняк Дмитро Костянтинович — д-р геол. наук, зав. від. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Галабурда Юрій Андронович — канд. геол.-мінерал. наук, с. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Довбуш Тетяна Іллівна — н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Дубина Олександр Володимирович — канд. геол. наук, с. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Дяків Василь Олексійович — докторант. Київ. нац. ун-т ім. Тараса Шевченка, Київ

Калініченко Анатолій Михайлович — канд. геол.-мінерал. наук, пров. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Калініченко Олена Анатоліївна — канд. фіз.-мат. наук, с. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Карданєць Юлія Володимирівна — асп. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Кицмур Ігор Ігорович — асп. Львів. нац. ун-т ім. Івана Франка, Львів

Костєнко Олена Миколаївна — асп. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Красюк Ольга Петрівна — м. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Кривдік Степан Григорович — д-р геол.-мінерал. наук, зав. від. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Кульчицька Ганна Олександрівна — д-р геол. наук, пров. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Лавринєнко Олена Миколаївна — канд. хім. наук, с. н. с. ІБКХ ім. Ф.Д. Овчарєнка НАН України, Київ

Миронова Ольга Федоровна — канд. хім. наук, с. н. с. ГЕОХИ ім. В.И. Вернадського РАН, Москва, Росія

Мисяк Іванна Михайлівна — асп. Львів. нац. ун-т ім. Івана Франка, Львів

Наумко Ігор Михайлович — д-р геол. наук, зав. від. ІГГГК НАН України, Львів

Наумов Георгій Борисович — д-р геол.-мінерал. наук, проф., зав. отд. Гос. геол. музей РАН, Москва, Росія

Павлишин Володимир Іванович — д-р геол.-мінерал. наук, проф. Київ. нац. ун-т ім. Тараса Шевченка, Київ

Пашєнко Євгеній Олександрович — пров. інж. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Самчук Анатолій Іванович — д-р хім. наук, гол. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Серкіз Роман Ярославович — м. н. с. Львів. нац. ун-т ім. Івана Франка, Львів

Скакун Леонід Зіновійович — канд. геол.-мінерал. наук, доц., зав. каф. Львів. нац. ун-т ім. Івана Франка, Львів

Степанюк Леонід Михайлович — д-р геол. наук, заст. дир. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Franz Gerhard — dr., prof. Inst. für Angewandte Geowissenschaften, Techn. Univ., Berlin, Germany

Хоменко Володимир Михайлович — канд. геол.-мінерал. наук, пров. н. с., ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Цар Христина Миронівна — асп. Львів. нац. ун-т ім. Івана Франка, Львів

Шумлянський Леонід Владиславович — канд. геол. наук, с. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**ІНСТИТУТ ГЕОХІМІЇ, МІНЕРАЛОГІЇ ТА РУДОУТВОРЕННЯ
ім. М.П. СЕМЕНЕНКА НАН УКРАЇНИ ОГОЛОШУЄ ПРИЙОМ:**

**до докторантури та аспірантури з відривом та без відриву
від виробництва на 2012 р. за спеціальностями:**

до докторантури

Прийом заяв до *1 серпня 2012 р.*

до аспірантури

04.00.02 – геохімія; 04.00.08 – петрологія; 04.00.20 – мінералогія, кристалографія.

Вступники до аспірантури подають до *10 вересня 2012 р.* на ім'я директора Інституту такі документи:

1. Заява.
2. Особовий листок з обліку кадрів.
3. Список опублікованих наукових праць і винаходів. Аспіранти, які не мають опублікованих наукових праць і винаходів, подають наукові доповіді (реферати) з обраної ними спеціальності.
4. Медична довідка про стан здоров'я за формою № 286-у.
5. Копія диплома про закінчення вищого навчального закладу із зазначенням одержаної кваліфікації спеціаліста або магістра (особи, які здобули відповідну освіту за кордоном, – копію нострифікованого диплома).
6. Посвідчення про складання кандидатських іспитів (за їхньої наявності). Паспорт та диплом про вищу освіту подаються вступником особисто.

Адреса Інституту: 03680, Київ-142, пр-т Акад. Палладіна, 34, т. 424-04-60

*На першій стор. обкладинки: Кварцові жеоди з целестином
і тонкокристалічним цитрином з верхньоюрських глин
і вапняків р-ну Туаркир, Туркменістан.*

*З колекції туркменського геолога І.М. Погребняка —
випускника Харківського університету.*

На четвертій стор. обкладинки: Те саме.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ



ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL
JOURNAL
(UKRAINE)

ISSN 0204-3548. Мінерал. журн. 2012. Т. 34, № 2, 1-128

Індекс 70574