ISSN 0204-3548

MINERALOGICAL JOURNAL (UKRAINE)

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ

34 том volume 3

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

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 (Rumania)
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

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

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

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 15.08.2012. Підп. до друку 04.09.2012. Формат 60×84/8. Папір. офс. № 1. Гарн. Ньютон. Друк офсетний. Умов. друк. арк. 11,39. Обл.-вид. арк. 11,59. Тираж 249 прим. Зам. 3367.

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.

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ

ТОМ 34 • 3 • 2012

ЛИПЕНЬ — ВЕРЕСЕНЬ

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

ЗМІСТ

Мінералогія

ПЛАТОНОВ А.Н., ХОМЕНКО В.М., ТАРАЩАН А.Н. Кристаллохимия и спектроскопия ионов марганца в слюдах . . . 3

ДУБИНА О.В., КРИВДІК С.Г., СОБОЛЄВ В.Б. Ізоморфізм в TR-апатитах Чернігівського карбонатитового масиву . . . 22

КАЛИНИЧЕНКО Е.А., БРИК А.Б., СТЕПАНЮК Л.М., КАЛИНИЧЕНКО А.М. Особенности структуры метамиктного циркона по данным РФА и ЯМР . . . 34

Геохімія

ЩЕРБАК Н.П., ПОНОМАРЕНКО А.Н., ЛЕСНАЯ И.М., ОСЬМАЧКО Л.С. Сравнительная геохронология породных ассоциаций и рудных формаций протерозойского эона (2,5—1,6 млрд лет) мегаблоков Украинского щита. . . . 45

СТЕПАНЮК Л.М., ДОВБУШ Т.І., БОНДАРЕНКО С.М., СЬОМКА В.О., ГРІНЧЕНКО О.В., СКУРАТІВСЬКИЙ С.Є. Уран-свинцева геохронологія порід калій-уранової формації Інгульського мегаблоку Українського щита. . . . 55

САМБОРСЬКА І.А. Геохімічна характеристика та рудна спеціалізація архейських кумулятивних перидотитів Середньопридніпровського мегаблоку (Український щит) . . . 64

Історія науки. До 150-річчя від дня народження В.І. Вернадського

Наукова спадщина Вернадського в епістолярному жанрі. 2. В.І. Вернадський про мінералогію і кристалографію, мінерали, кристали та елементний склад мінералів, воду і гази, геохімію ізотопів, симетрію і дисиметрію, синтез мінералів . . . 74

ЗІНЧЕНКО О.В. Вернадит і його поширення в геологічних комплексах України . . . 84

Хроніка

ВОЗНЯК Д.К. Внесок професора В.А. Калюжного у розвиток науки про флюїдні включення у мінералах (до 90-річчя від дня народження) . . . 89

ШНЮКОВ Е.Ф., ВАЛЬТЕР А.А., ЗАРИЦКИЙ Б.Ф., ПОНОМАРЕНКО А.Н., ГРЕЧАНОВСКАЯ Е.Е., ПАТАЛАХА Г.Б. Памяти Юрия Алексеевича Русько . . . 94

КУЛЬЧИЦЬКА Г.О. Пам'яті Спеціаліста . . . 96

Наші автори . . . 98

© Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, 2012

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF UKRAINE

MINERALOGICAL JOURNAL (UKRAINE)

VOL. 34 • 3 • 2012

JULY—SEPTEMBER

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

CONTENTS

Mineralogy

PLATONOV A.N., KHOMENKO V.M., TARASHCHAN A.N. Crystal Chemistry and Spectroscopy of Manganese Ions In Micas 3

DUBYNA O.V., KRYVDIK S.G., SOBOLEV V.B. Isomorphism in TR-Apatites of Chernigivka Carbonatitic Massif 22

KALINICHENKO E.A., BRIK A.B., STEPANYUK L.M., KALINICHENKO A.M. Structure Peculiarities of Metamict Zircon by X-Ray Diffraction and NMR Data 34

Geochemistry

SHCHERBAK M.P., PONOMARENKO O.M., LISNA I.M., OS'MACHKO L.S. Comparative Geochronology of Proterozoic (2.5—1.6 Ga) Rock Associations and Ore Formations of the Ukrainian Shield Megablocks 45

STEPANYUK L.M., DOVBUSH T.I., BONDARENKO S.M., SYOMKA V.O., GRINCHENKO O.V., SKYRATIVSKY S.E. Uranium-Lead Geochronology Potassium-Uranium Formation Rocks of the Ingul Megablock, the Ukrainian Shield 55

SAMBORSKAYA I.A. Geochemical Characteristics and Ore Specialization of Archean Cumulative Peridotites of the Middle-Dnieper Megablock (the Ukrainian Shield) 64

The History of Science. On the 150th Anniversary of V.I. Vernadsky Birth

Scientific Legacy of Vernadsky in Epistolary Genre 2. V.I. Vernadsky About Mineralogy and Crystallography, Minerals, Crystals and Element Composition, Water and Gases, Isotope Geochemistry, Symmetry and Asymmetry, Mineral Synthesis 74

ZINCHENKO O.V. Vernadit and Its Distribution in Geological Complexes of Ukraine 84

News Items

VOZNYAK D.K. Contribution of Professor V.A. Kalyuzhny to Development of Science about Fluid Inclusions in Minerals (on the 90th Anniversary of His Birth) 89

SHNYUKOV E.F., VALTER A.A., ZARITSKY B.F., PONOMARENKO O.M., GRECHANOVS'KA O.E., PATALAKHA G.B. In Memory of Yuriy Alekseevich Rus'ko 94

KULCHYTSKA G.O. In Memory of the Specialist 96

Our Authors 98

© M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2012

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 546.711 : 549.623.5 : (544.174.2 + 535.37)

А.Н. Платонов, В.М. Хоменко, А.Н. Таращан

Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семененко НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: platonov@i.com.ua

КРИСТАЛЛОХИМИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ ИОНОВ МАРГАНЦА В СЛЮДАХ

Методами оптической спектроскопии и люминесценции изучены образцы Mn^{3+}-содержащих разновидностей фенгитов (алургитов), мусковитов и лепидолитов, а также образцы Mn^{2+}-содержащих слюд — широзулита и манганофиллита. Поляризованные оптические спектры алургитов и Mn^{3+}-мусковитов характеризуются наличием четырех полос поглощения ионов Mn^{3+}, спектральная позиция которых близка к таковой в спектрах поглощения других минералов, окрашенных этими ионами, — берилла-морганита, клиноцоизита, цоизита-тулита, турмалина-эльбаита, эпидота-пьемонтита, монтмориллонита и т. д. Средние значения энергии полос поглощения ионов Mn^{3+} в оптических спектрах алургита *Al-Sw* — $\nu_1 = 10700$ см$^{-1}$, $\nu_2 = 17550$, $\nu_3 = 19800$ и $\nu_4 = 22450$ см$^{-1}$, а в спектрах Mn^{3+}-мусковита *GRR*-727 — $\nu_1 = 10300$ см$^{-1}$, $\nu_2 = 17750$, $\nu_3 = 19950$, $\nu_4 = 22450$ см$^{-1}$. Спектры поглощения лепидолитов аналогичны спектрам алургитов, средние значения энергии полос в них составляют: $\nu_1 =$ $= 12370$ см$^{-1}$, $\nu_2 = 17600$, $\nu_3 = 19940$, $\nu_4 = 22440$ см$^{-1}$. Существенной отличительной особенностью спектров Mn^{3+} в лепидолитах является более высокое (12370 см$^{-1}$ против 10300 в спектрах алургитов) значение энергии ν_1-полосы. Для спектров поглощения алургитов, полученных при трех ориентациях вектора поляризованного света — $E \parallel Np$ ($\parallel c$), $E \parallel Nm$ ($\perp c$) и $E \parallel Ng$ ($\perp c$), проанализированы ориентационные зависимости полос ν_1—ν_4 ионов Mn^{3+}. В соответствии с правилами отбора эти полосы поглощения отнесены к электронным переходам $^5B \rightarrow {}^5A$ и $^5B \rightarrow {}^5B$ в ионах Mn^{3+}, находящихся в октаэдрическом кристаллическом поле локальной симметрии C_2 (позиция *M*2 в структуре слюды). На примере спектра поглощения ионов Mn^{3+} в полилитионите рассмотрено влияние ионов лития на спектроскопические параметры Mn^{3+}-содержащих слюд. В спектре поглощения широзулита наблюдаются восемь слабых узких полос ионов $^{VI}Mn^{2+}$ и $^{IV}Fe^{3+}$, наложенных на интенсивный край полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, а в спектре манганофиллита ($E \perp c$) на крутом склоне полосы $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ фиксируются лишь слабые перегибы в районе предполагаемых узких полос поглощения, соответствующих переходам на уровни ^4A,$^4E(^4G)$ и $^4T_2(^4D)$ в ионах $^{VI}Mn^{2+}$ и $^{IV}Fe^{3+}$. На основе анализа оригинальных спектров возбуждения люминесценции (Mn^{2+}, Fe^{3+})-содержащих синтетических флогопитов выполнено отнесение полос поглощения в спектрах широзулита и манганофиллита к конкретным электронным переходам в ионах $^{VI}Mn^{2+}$ и $^{IV}Fe^{3+}$. Обсуждаются механизмы образования обменно-связанных пар $^{VI}Mn^{2+}$ и $^{IV}Fe^{3+}$ в структуре слюд. Слабые полосы излучения ионов $^{VI}Mn^{2+}$ при 570 нм в спектрах рентгенолюминесценции выявлены в ограниченном числе изученных образцов слюд, что позволяет предположить преимущественно трехвалентное состояние примеси марганца в изученных мусковитах и лепидолитах.

Введение. Марганец в виде ионов Mn^{2+} и Mn^{3+} относится к числу постоянных изоморфных примесей в природных слоистых силикатах, в том числе в слюдах, где в некоторых минеральных видах он играет роль видообразующего элемента. В качестве примеров отметим такие триоктаэдрические слюды, как норришит $KLiMn^{3+}{}_2Si_4O_{12}$, марганцевые аналоги флогопита — широзулит $KMn^{2+}{}_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$ и циннвальдита — масутомилит $K(LiAlMn^{2+})Si_3AlO_{10}F_2$, содержащий от 1,0 до 1,5 ф. ед. Mn^{2+} (до 8 % MnO), а также монтдорит $(K, Na)_2(Fe^{2+}, Mn, Mg, Ti, Al)_5Si_8O_{20}(F, OH)_4$ и хендриксит $K(Zn, Mg, Mn^{2+})_3Si_3AlO_{10}(OH)_2$, содержащие от 9 до 13 % оксида марганца [5]. В более распространенных слюдах — мусковите и флогопите — содержание марганца достигает 1,5 % MnO в первом (разновидность алургит) и до 20 — во втором (манганофил-

© А.Н. ПЛАТОНОВ, В.М. ХОМЕНКО, А.Н. ТАРАЩАН, 2012

лит). В лепидолитах максимальное содержание марганца составляет около 6 % MnO.

Интересным и малоизученным направлением кристаллохимии слюд является изучение характера распределения разновалентных ионов марганца в минералах этой группы в зависимости от комбинации видообразующих катионов. Так, фиксируемая по данным полных химических анализов высокая степень окисленности изоморфной примеси марганца в литиевых слюдах может быть обусловлена необходимостью компенсации заряда слюдяного пакета при вхождении одновалентных ионов Li^+ в позиции октаэдрического слоя (дополнительно к параллельному замещению $Al^{3+} \leftarrow Si^{4+}$ в тетраэдрическом слое). Не случайно многие литийсодержащие минералы редкометалльных дифференцированных пегматитов (бериллы, сподумены, турмалины-эльбаиты и, конечно же, слюды) обладают характерной розовой, сиреневой, пурпурной, лиловой и фиолетовой окраской, вызванной одним из наиболее известных хромофоров минерального мира — ионами трехвалентного марганца.

Возможное вхождение Mn^{3+} в октаэдрические позиции магнезиально-железистых слюд компенсируется, как и для других высоковалентных катионов (Fe^{3+}, Ti^{4+}, Cr^{3+}), также путем замены части атомов кремния атомами алюминия в тетраэдрическом слое слюдяного пакета.

Благодаря своей привлекательной окраске Mn^{3+}-содержащие слоистые силикаты постоянно находятся в сфере внимания специалистов в области оптической спектроскопии минералов, свидетельством чему служат приведенные в табл. 1 результаты исследования этих объектов, полученные в разное время разными исследователями. В таблицу вошли только те данные, авторы которых однозначно приписали полосы поглощения в спектрах изученных слюд ионам Mn^{3+}. Детальный сравнительный анализ оптических спектров Mn^{3+}-содержащих слюд до сих пор не проводился. Следует также отметить, что розовая окраска марганецсодержащих минералов и слоистых силикатов в том числе, особенно на первых этапах исследования спектров поглощения последних, нередко связывалась с ионами Mn^{2+}, поскольку широкие полосы оптических переходов ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ в ионах Mn^{3+} и ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ в ионах Mn^{2+} весьма близки по энергии (спектральному положению).

Спектроскопические свойства ионов Mn^{2+} в слюдах изучены слабо несмотря на их широкую распространенность в качестве примеси, зачастую значительной (0,*n*—*n* %): до настоящего времени имеется лишь несколько работ, в которых приводятся данные об оптических спектрах поглощения и спектрах люминесценции Mn^{2+} в минералах этой группы [1—3, 7, 9, 11, 25, 41, 43]. Наиболее обстоятельное исследование выполнено Г. Смитом с колле-

Таблица 1. **Значения энергии полос поглощения ионов Mn^{3+} в оптических спектрах природных слюд (по данным предыдущих исследователей)**

Table 1. **Energy values of the Mn^{3+}-ions absorption bands in the optical spectra of natural micas (previous published data)**

Минерал	Место отбора	Положение полос поглощения Mn^{3+}, $см^{-1}$			Источник
		ν_1	ν_2	ν_3	
Мусковит	Archer's Post, Кения	13700	18250	21850	[34, 20]
	Ultevis, Швеция	13200	18250	21850	[20]
	Не указано	—	17540	—	[12]
	Ю. Дакота, США	—	18520—17860	—	[1]
Алургит	Minas Gerais, Бразилия	10200	18235	21990	[37]
Мусковит	Harding Mine, США	—	18480	21880	[37]
	Забайкалье, Россия	12200	18900	22200	[9]
Лепидолит	California, США	11600	16900	21500	[36]
	Не указано	12500	17860—18350	21980—22200	[1]
Флогопит	Синтетический	12300	19500	22400	[41]
Норришит	N.S. Wales, Австралия	—	17400—19600	22500	[24]

гами [41], выявившими сложный характер оптических спектров поглощения марганецсодержащих флогопитов, представленных комбинацией полос поглощения октаэдрических ионов Mn^{2+} и тетраэдрических ионов Fe^{3+}. Авторы показали, что значительное увеличение интенсивности полос в поляризации $E \parallel c$ обусловлено образованием в структуре слюды обменно-связанных пар $^{IV}Fe^{3+}$ — $^{VI}Mn^{2+}$. А.И. Бахтин [1] в спектре поглощения краснобурого манганофиллита, содержащего 5,38 MnO, наблюдал в этой же поляризации серию узких полос $^{VI}Mn^{2+}$, которые приписал электронным переходам на уровни $^4T_1$ (18520 см$^{-1}$), $^4T_2$ (21500), ^4E,$^4A_1$ (23810). В отличие от Г. Смита и др. [41], он наблюдал усиление и уширение этих полос в поляризации $E \perp c$ и объяснил эти эффекты обменным взаимодействием между парой ионов Mn^{2+}, расположенных в соседних октаэдрах.

Информация о люминесценции Mn^{2+} в слюдах впервые была приведена в работе И.В. Прокофьева и др. [11]: по аналогии с другими силикатами авторы приписали ионам Mn^{2+} полосу 570 нм в спектрах излучения мусковита. В дальнейшем эта трактовка была принята в качестве основной в работах других исследователей [2, 3], хотя прямой зависимости интенсивности этой полосы от содержания марганца проследить не удалось. При изучении большой коллекции слюд различной генетической принадлежности Г.В. Кузнецовым и А.Н. Таращаном [3] было также показано, что полосы люминесценции Mn^{2+} при рентгеновском возбуждении наиболее характерны для спектров слюд из редкометалльных месторождений, в основном для мусковитов, реже — лепидолитов, развивающихся по мусковиту. Так же, как и в спектрах поглощения, полосы излучения Mn^{2+} в спектрах рентгенолюминесценции слюд практически всегда сопровождаются полосами излучения ионов $^{IV}Fe^{3+}$.

Основная проблема при идентификации полос поглощения ионов Mn^{2+} — низкая интенсивность этих полос, обусловленная запрещенным по спину характером электронных *dd*-переходов в ионах с конфигурацией $3d^5$ (Mn^{2+}, Fe^{3+}). По данным Р.Г. Бернса [22], молярный коэффициент экстинкции ε полос поглощения, связанных со спин-запрещенными переходами, составляет 10^{-1}—10 л · моль$^{-1}$ × × см$^{-1}$. Дополнительные трудности возникают при анализе спектров Mn^{2+} в минералах, содержащих примесь ионов $^{VI}Fe^{3+}$ и $^{IV}Fe^{3+}$, слабые узкие полосы поглощения которых нередко перекрываются с полосами Mn^{2+}.

Несмотря на перечисленные сложности интерпретации, невозможность определения валентного состояния марганца современными локальными методами и недостаточное количество большей частью устаревших данных, полученных с помощью традиционного химического анализа, делают сегодня метод локальной оптической (электронной) спектроскопии ведущим при определении наличия структурной примеси ионов Mn^{3+} в минералах. В данной статье авторами исследованы кристаллохимические аспекты вхождения разновалентных ионов Mn^{3+}, Mn^{2+} в структуру слюд на основании интерпретации и детального сравнительного анализа оригинальных и ранее опубликованных спектров оптического поглощения, люминесценции и состава марганецсодержащих слюд.

Изученные образцы и методика исследования. Объектом наших исследований послужили "классические", известные из минералогических справочников образцы Mn^{3+}-содержащих разновидностей мусковитов — алургитов, обладающих характерной пурпурно-красной (малиновой) окраской, а также избранные образцы Mn^{3+}-содержащих литиевых слюд — мусковитов и лепидолитов из коллекции Т.Н. Шуриги, собранной в процессе многолетнего изучения редкометалльных месторождений. Также нами были исследованы с помощью методов оптической спектроскопии и люминесценции образцы Mn^{2+}-содержащих слюд — широзулита и манганофиллита. Состав изученных образцов с указанием мест (регионов) их отбора приведен в табл. 2.

Состав большинства изученных образцов слюд определяли методом классического "мокрого" анализа в химической лаборатории ВИМСа (Москва, Россия, аналитик С.П. Пурусова) из микронавесок тех же образцов (монофракций) слюд, микрокристаллы из которых использовали при оптико-спектроскопических исследованиях. Содержание щелочных металлов определено там же методом пламенной фотометрии.

Микрозондовые анализы алургитов *Al-Sw* и *Al-P*, лепидолита *VK*, широзулита и манганофиллита выполнены в центральной лаборатории (*ZELMI*) Технического университета Бер-

Таблица 2. **Место отбора и катионный состав изученных образцов Mn^{3+}-содержащих слюд (коэффициенты кристаллохимических формул, O = 11)**
Table 2. **Localities and cation compositions (atoms per formula units, O = 11) of the Mn^{3+}-bearing micas studied**

Номер образца	Место отбора	Катионы, а. ф. е.													
		Si	Ti	^{IV}Al	^{VI}Al	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mn	Mg	Ca	Li	K	Na	Rb	Cs
Фенгиты и мусковиты															
Al-Sw	Ultevis, Швеция	3,23	0,04	0,77	1,59	0,17	N. d.	0,033	0,22	—	—	0,92	0,57	—	—
Al-P	Piemont, Италия	3,68	0,014	0,32	1,22	0,04	"	0,055	0,70	—	—	0,93	0,01	—	—
GRR-727*	Minas Gerais, Бразилия	3,06	0,02	0,94	1,72	0,15	—	0,020	0,10	—	—	0,93	0,05	—	—
100	Монголия	2,97	—	1,03	1,98	0,02	0,01	0,004	—	0,02	0,01	0,80	0,07	0,09	0,01
Лепидолиты															
VK	В. Казахстан	3,33	—	0,67	1,54	0,001	N. d.	0,053	—	—	0,97	0,92	0,02	0,012	—
LX-1	Кольский п-ов, Россия	3,24	—	0,76	1,44	—	—	0,03	—	0,02	1,44	0,92	0,02	0,001	0,001
IM	Забайкалье, Россия	3,33	—	0,67	1,61	—	—	0,03	—	0,01	0,87	0,79	0,06	0,03	0,006
SB	В. Саян, Россия	3,33	—	0,67	1,47	0,008	—	0,02	—	—	1,20	0,89	0,02	0,07	0,01
K-1	В. Казахстан	3,26	—	0,74	1,57	0,004	—	0,004	—	0,02	1,00	0,90	0,05	0,04	0,01
31	В. Саян, Россия	3,29	—	0,71	1,40	0,01	—	0,004	—	0,06	1,34	0,80	0,05	0,16	0,03
Полилитионит															
MP	Мадагаскар	3,58	—	0,42	1,15	0,02	0,01	0,15	—	—	1,68	0,83	0,02	—	—
Широзулит															
*ShJ***	Taguchi m., Япония	2,54	0,04	1,46	0,29	N. d.	0,20	1,53	0,94	—	N. d.	0,90	0	N. d.	N. d.
Манганофиллит															
*Man****	Långban, Швеция	2,88	0,04	1,12	0,13	N. d.	0,24	0,25	2,28	0	N. d.	0,95	0,03	N. d.	N. d.

Примечание. * — по данным работы [31], ** — по данным работы [30], *** — 0,02 Ba; N. d. — не определялось.

лина (Германия) на приборе *Camebax Microbeam*. Образцы анализировали в пластинках, подготовленных для спектроскопического изучения. Анализы каждого образца проведены при диаметре электронного зонда 2 мкм и напряжении 15 кВ в трех–шести точках, расположенных в пределах тех участков, где проводились измерения спектров поглощения. В качестве стандартов использовали: рутил — для Ti, шпинель — для Al и Mg, волластонит — для Si и Ca, α-Fe — для Fe, альбит — для Na, ортоклаз — для K, флюорит — для F, чистые металлы — для Mn и Cr.

Пересчет химических анализов на коэффициенты кристаллохимических формул проводили по методу валентностей, при суммарной отрицательной валентности анионного каркаса, равной 22 на половину элементарной ячейки. Данные о содержании химических элементов в тексте, таблицах и на рисунках приведены в виде количества атомов на формульную единицу и обозначены аббревиатурой "а. ф. е.".

Спектры оптического поглощения приведенных в табл. 2 образцов марганецсодержащих слюд были измерены на несерийном высокочувствительном микроспектрофотометре [42] при комнатной температуре. Серьезной проблемой в получении оптических спектров поглощения природных слюд является, как правило, слабая прозрачность измеряемых образцов вследствие расщепления их по спайности и сопутствующих этому явлениям внутреннего отражения и интерференции света на тонких спайных слойках. С учетом морфологических особенностей образцов, их слабой прозрачности и слабой цветовой насыщенности часть оптических спектров была получена методом диффузного отражения от поверхностей спайных выколок — кристаллографических плоскостей (001) в диапазоне 350—1000 нм (28600—10000 $см^{-1}$). Угол падения луча составлял 45° с плоскостью измеряемого образца, вследствие чего оптическая ориентировка спектров является усредненной для оптических осей *Np*, *Nm* и *Ng*. Результирующие спектры были пересчитаны на значения функции Кубелки-Мунка (*K/s*).

Спектры поглощения относительно прозрачных спайных пластинок слюд получены

стандартным способом (на просвет) в том же спектральном интервале. Для части образцов удалось приготовить препараты, параллельные и перпендикулярные плоскости спайности (001), что позволило получить спектры по всем осям оптической индикатрисы. Для других образцов, относительно прозрачных в тонких (до 0,01 мм) препаратах, ориентированных параллельно плоскости спайности, спектры "на просвет" получены в двух поляризациях при $E \perp c$.

Для объективного разложения полученных спектров на элементарные полосы поглощения и более точной оценки спектроскопических параметров (энергии, интенсивности и полуширины) этих полос использовалась программа *Peakfit* 4.0 (*Jandel Scientific*). Длинноволновое крыло интенсивного УФ-поглощения, образующее фон для исследуемых спектров в видимой и ближней ИК-областях, моделировалось с помощью одной или двух полос смешанной (Гаусс-Лоренц) формы. Формы полос кристаллического поля в результате разложения неизменно описывались гауссианами или близкими к ним смешанными функциями. Разложение оптических спектров слюд осуществлялось с учетом приемлемой полуширины на полувысоте ($\Delta\nu_{1/2}$) полос *dd*-переходов в ионах Mn^{3+} [19, 29]. При этом принималось во внимание неизбежное вследствие упомянутых выше эффектов уширение полос поглощения, особенно в спектрах, полученных методом диффузного отражения.

С любезного согласия проф. Дж.Р. Россмана (*Caltech*, *Pasadena*, *USA*) нами для сравнения по той же методике были разложены поляризованные оптические спектры поглощения малиново-красного Mn^{3+}-содержащего алургита из *Minas Gerais* (Бразилия), обр. *GRR*-727 [37]. Приведенный в табл. 2 состав этого образца взят из работы [31].

Спектры фото-, рентгенолюминесценции и возбуждения люминесценции были получены в Институте геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семененко НАН Украины на несерийном спектрофотометрическом оборудовании с использованием оригинальной методики, описаной в работе [15].

Результаты исследования. *Химический состав.* Судя по результатам химических анализов алургитов (табл. 2), последние полностью отвечают определению этой слюды как разновидности марганецсодержащего мусковита с повышенным содержанием кремния и магния, т. е. фенгита. Оба изученных нами образца представляют упоминаемые в минералогических справочниках (см., например, [5]) типичные проявления, а алургит *Al-P* (Сан Марчель, Пьемонт, Италия) описан классиком минералогии Э.С. Дэна в его знаменитом труде "*Textbook of Mineralogy*" [23].

При пересчете микрозондовых анализов марганецсодержащих слюд на кристаллохимические формулы нами учитывались данные [38] о взаимном буферировании пар разновалентных ионов элементов переменной валентности. В соответствии с экспериментальными результатами, при взаимном нахождении в минералообразующем процессе ионов железа и марганца последний может переходить в трехвалентное состояние только после полного окисления железа до Fe^{3+}. Отметим, что классические химические анализы минералов, в спектрах которых наблюдались типичные полосы Mn^{3+}, в целом подтверждают данную закономерность.

В соответствии с изложенным выше, в приведенных кристаллохимических формулах мусковитов и лепидолитов (табл. 2), в спектрах которых надежно идентифицируются полосы поглощения Mn^{3+}, все железо было пересчитано на Fe^{3+}. При этом марганец может частично присутствовать и в двухвалентной форме. Таким образом, полный набор возможных ионов-хромофоров в этих слюдах включает Mn^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}.

В анализах манганофиллита и ширазулита, спектры которых не содержат полос Mn^{3+}, весь марганец, так же, как и железо, пересчитаны на двухвалентную форму, хотя при этом значительная часть железа может находиться и в форме Fe^{3+}.

В составе обр. *Al-P* весь марганец пересчитан на Mn^{3+}, что хорошо согласуется с результатами "классического" анализа С. Пенфилда (1833) [5], в соответствии с которым алургит из Сан Марчеля содержит 0,04 а. ф. е. Mn^{3+} и 0,01 — Mn^{2+}. Алургит *Al-Sw* из месторождения *Ultevis* (Швеция) содержит, по данным [20], 0,03 а. ф. е. трехвалентного марганца. Образец *GRR*-727, весьма близкий по своей насыщенной красно-пурпурной окраске к рассмотренным выше образцам, отличается от последних "мусковитовым" содержанием кремния: состав этой марганецсодержащей слюды почти идентичен розовому мусковиту из Кении, в

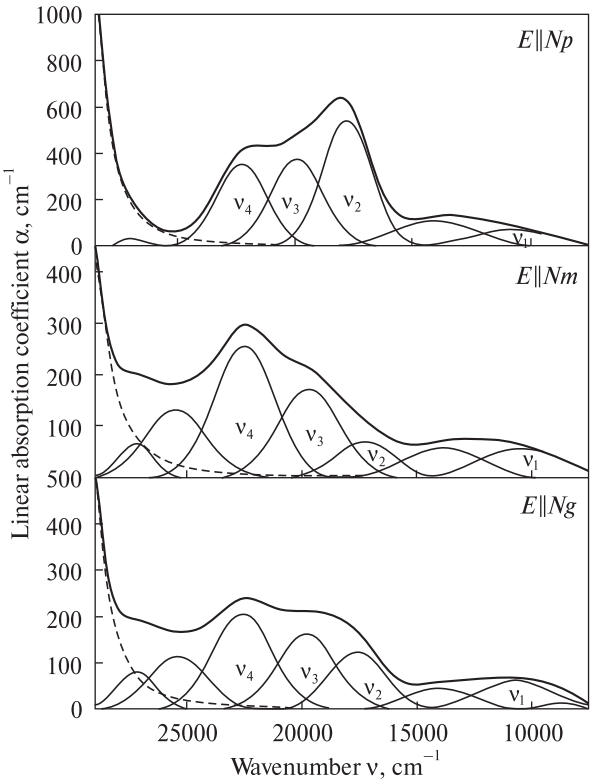

Рис. 1. Поляризованные оптические спектры поглощения Mn^{3+}-содержащего фенгита (алургита) *Al-Sw* из проявления *Ultevis* (Швеция)

Fig. 1. Polarized optical absorption spectra of Mn^{3+}-bearing phengite (alurgite) *Al-Sw* from Ultevis locality (Sweden)

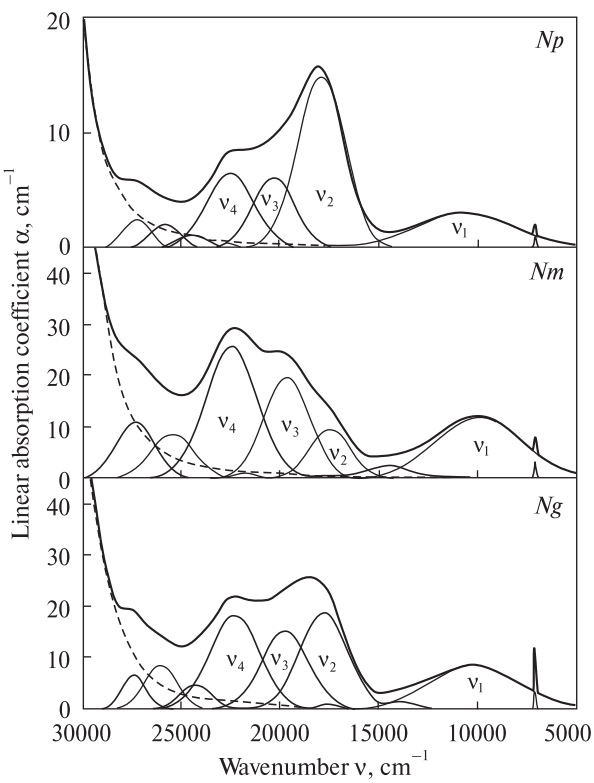

Рис. 2. Поляризованные оптические спектры поглощения Mn^{3+}-содержащего мусковита *GRR*-727 из *Minas Gerais* (Бразилия). Снято Дж.Р. Россманом

Fig. 2. Polarized optical absorption spectra of Mn^{3+}-bearing muscovite *GRR*-727 from Minas Gerais (Brasil). Measured by G.R. Rossman

том числе по содержанию примеси Mn^{3+} (0,03 а. ф. е.) [34, 35]. Соответственно, данный образец отнесен нами к Mn^{3+}-содержащим мусковитам.

Особенностью химизма слюд из редкометалльных месторождений является присутствие в них лития и других редких щелочей — рубидия и цезия, а также отсутствие магния и

Таблица 3. **Энергия (ν), полуширины ($\Delta\nu_{1/2}$) и линейные коэффициенты поглощения (α) *dd*-полос поглощения ионов Mn^{3+} в оптических спектрах фенгитов и мусковитов**

Table 3. **Energy (ν), half widths ($\Delta\nu_{1/2}$), and linear absorption coefficients (α) of Mn^{3+} *dd*-bands in optical absorption spectra of phengites and muscovites**

Образец	Поляризация	Спектроскопические параметры полос поглощения, $см^{-1}$											
		ν_1	$\Delta\nu_{1/2}$	α	ν_2	$\Delta\nu_{1/2}$	α	ν_3	$\Delta\nu_{1/2}$	α	ν_4	$\Delta\nu_{1/2}$	α
Al-Sw	*Np* (*E*∥*c*)	10830	4000	71	17800	2450	547	19920	2640	377	22270	2530	355
	Nm (*E*⊥*c*)	10530	4110	58	17260	2940	70	19700	2790	172	22510	3080	256
	Ng (*E*⊥*c*)	10730	3890	62	17590	2840	119	19760	3040	164	22570	3090	210
GRR-727	*Np* (*E*∥*c*)	10680	5700	2,97	17920	2790	14,9	20350	2530	6,3	22540	2630	6,5
	Nm (*E*⊥*c*)	10000	4600	12	17490	2410	9,7	19690	2730	19,8	22500	3050	25,6
	Ng (*E*⊥*c*)	10200	5200	8,3	17810	2850	18,8	19780	2840	15,1	22330	2980	18,3
Al-P	*E*⊥*c*	10300	4100	16	17660	2700	30	20590	2270	30	22440	2400	48
100	(*E*⊥*c*)	12460	3390	0,14	17480	2290	0,23	18210	2310	0,43	22180	3070	0,73

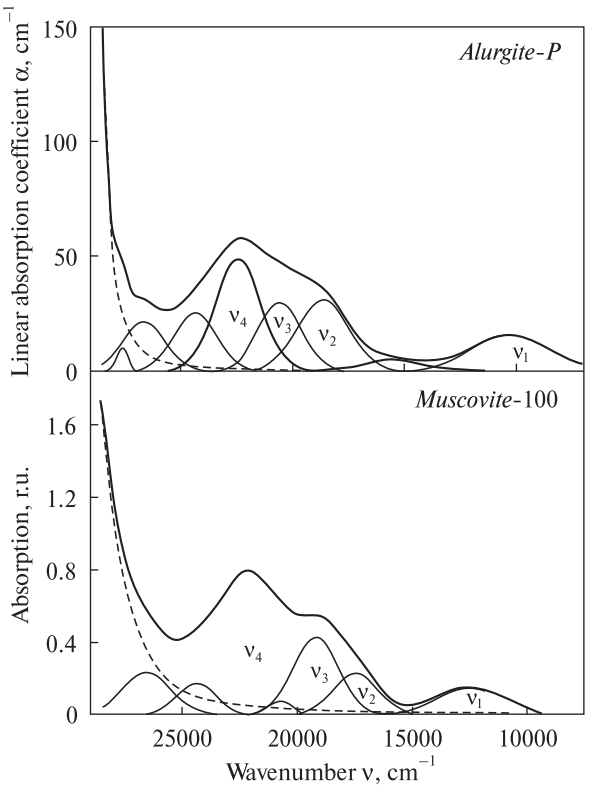

Рис. 3. Оптические спектры поглощения в ($E \perp c$)-поляризации алургита *Al-P* из Пьемонта, Италия и мусковита 100 из Монголии

Fig. 3. The optical absorption spectra of alurgite *Al-P* from Piemont, Italy and muscovite 100 from Mongolia in ($E \perp c$)-polarization

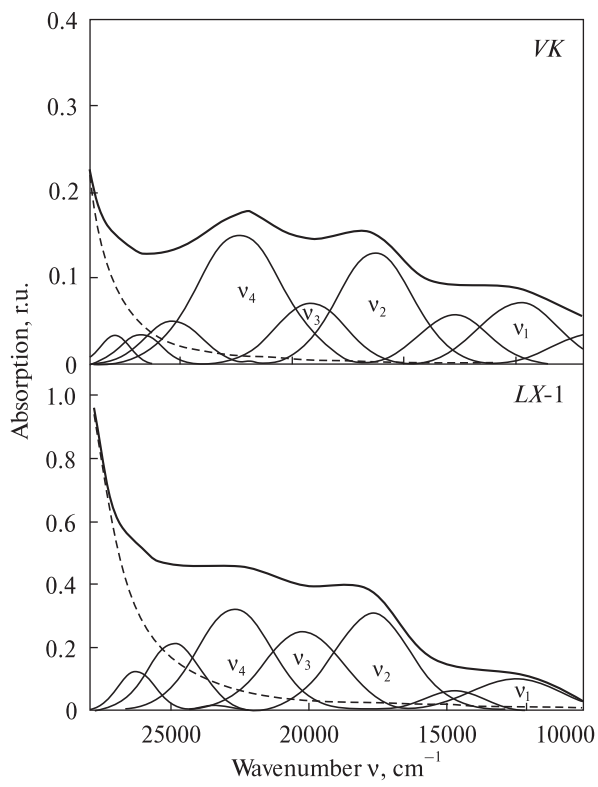

Рис. 4. Оптические спектры поглощения светло-пурпурных лепидолитов *VK* и *LX*-1 в ($E \perp c$)-поляризации

Fig. 4. The optical absorption spectra of light-purple lepidolites *VK* and *LX*-1 in ($E \perp c$)-polarization

титана, что отличает их от диоктаэдрических алургитов. Как следует из табл. 2, состав изученных литиевых слюд варьирует от низколитиевого мусковита (0,01 а. ф. е. Li в обр. 100) до полилитионита *MP* (1,68 а. ф. е. Li), весьма близкого к соотношению 2Li : 1Al в кристаллохимической формуле. Отметим, что нередко под названием л е п и д о л и т объединяют значительную группу природных слюд, промежуточных по составу между литиевым мусковитом (литиевым фенгитом) и слюдой с содержанием Li $1{,}5 < x < 2$ а. ф. е. [21, 32]. На диаграмме М.Д. Фостера [26] в координатах $X = Fe^{2+} + Mg + Mn^{2+}$, $Y = Li$ и $Z = Al + Fe^{3+}$ фигуративные точки состава лепидолитов, в том числе изученных нами образцов, располагаются по линии Al — Li. При этом, согласно расчетам катионного состава октаэдрического слоя, обр. 31, *LX*-1 и XXII отвечают по составу трилитионитам.

Содержание примеси марганца в изученных образцах слюд не превышает, как правило, 0,1 а. ф. е., максимальное значение установлено в полилитионите *MP* (0,15 а. ф. е. Mn). Приблизительно в таком же количестве в изученных слюдах присутствуют примеси других "хромофорных" ионов железа — Fe^{3+} и/или Fe^{2+}, которые также вносят определенный вклад в окрашивание слюд.

Оптические спектры поглощения ионов Mn^{3+}. Оптические спектры поглощения изученных образцов диоктаэдрических слюд — красно-пурпурных алургитов *Al-Sw*, *Al-P* и Mn^{3+}-мусковитов *GRR*-723 и 100 приведены на рис. 1—3. Они характеризуются наличием четырех* полос поглощения ионов Mn^{3+}, спектральная позиция которых в целом довольно близка к таковой в спектрах поглощения других минералов, окрашенных этими ионами — берилла-морганита [33, 37], клиноцоизита и тулита [13], турмалина-эльбаита [37], эпидота-

* Нумерация полос поглощения в приведенных оптических спектрах соответствует возрастанию энергии соответствующих электронных переходов в ионах Mn^{3+}.

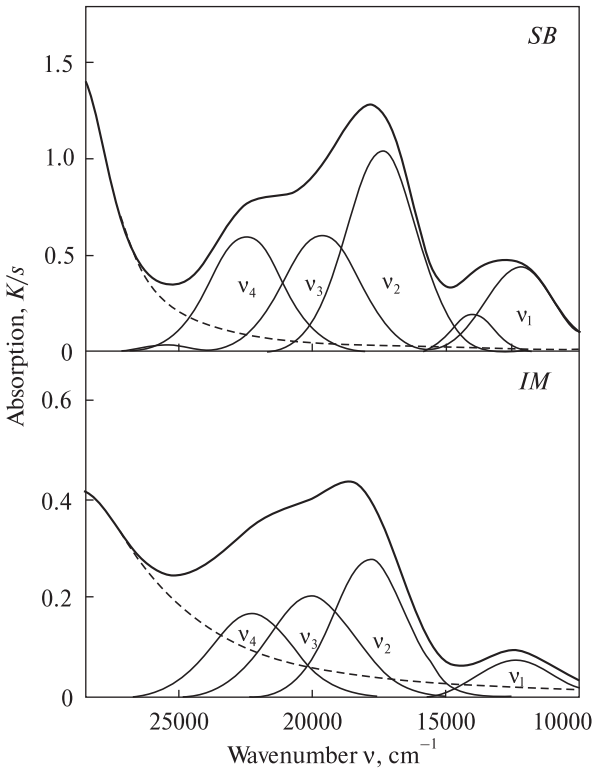

Рис. 5. Оптические спектры поглощения сиреневых лепидолитов *SB* и *IM*, полученные методом диффузного отражения

Fig. 5. The optical absorption spectra of lilac lepidolites *SB* and *IM* measured by diffuse reflection method

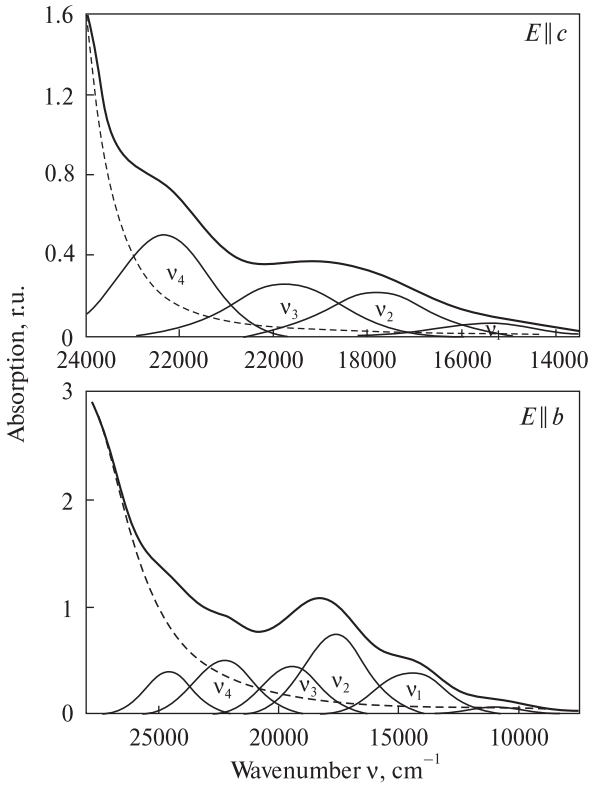

Рис. 6. Поляризованные оптические спектры поглощения сиреневого Mn^{3+}-содержащего полилитионита *MP* из Мадагаскара. Различие в ширине полос поглощения в двух спектрах обусловлено разным масштабом осей абсцисс

Fig. 6. Polarized optical absorption spectra of lilac Mn^{3+}-bearing polylithionite *MP* from Madagascar. Difference in the absorption bands width is caused by different scales of the abscissa axes in the spectra

пьемонтита [22] и других. Более того, значения энергии элементарных полос поглощения ионов Mn^{3+}, полученных при разложении спектров алургита *Al-P* и диоктаэдрического смектита — монтмориллонита [40], практически полностью совпадают. Значения параметров полос поглощения ионов Mn^{3+} — энергии (ν, $см^{-1}$), полуширины на полувысоте ($\Delta\nu_{1/2}$, $см^{-1}$) и интенсивности (α, $см^{-1}$ или *I*, отн. ед.), в четырехполосных спектрах приве-

Таблица 4. **Энергия (ν), полуширины ($\Delta\nu_{1/2}$) и линейная интенсивность (*I*) *dd*-полос поглощения ионов Mn^{3+} в оптических спектрах изученных образцов лепидолитов и полилитионита**

Table 4. **Energy (ν), half widths ($\Delta\nu_{1/2}$), and linear intensities (*I*) of Mn^{3+} *dd*-bands in optical absorption spectra of lepidolites and polylithionite studied**

Образец	Спектроскопические параметры полос поглощения, $см^{-1}$											
	ν_1	$\Delta\nu_{1/2}$	*I*	ν_2	$\Delta\nu_{1/2}$	*I*	ν_3	$\Delta\nu_{1/2}$	*I*	ν_4	$\Delta\nu_{1/2}$	*I*
IM	12390	3240	0,07	17870	3200	0,28	20030	3780	0,20	22270	3640	0,17
31	13390	3320	0,27	17560	3210	0,52	20090	3350	0,24	22360	3030	0,14
SB	12250	2950	0,44	17400	3100	1,04	19680	3360	0,6	22470	3250	0,6
K-1	12290	3040	0,09	17520	2940	0,31	19900	3110	0,16	22270	3020	0,15
LX-1	12530	3560	0,10	17670	3260	0,31	19990	3300	0,25	22710	3160	0,32
VK	12390	3370	0,07	17630	3250	0,13	19950	2980	0,07	22560	3590	0,15
MP (*E* ∥ *c*)	15400	2640	0,07	17810	2540	0,22	19740	2750	0,22	22350	2210	0,50
MP (*E* ⊥ *c*)	14520	3200	0,37	17670	3040	0,71	19570	2810	0,45	22340	2610	0,43

дены в табл. 3. Усредненные значения энергии полос поглощения ионов Mn^{3+} в оптических спектрах обр. *GRR*-727 составляют: ν_1 = = 10300 см$^{-1}$ (970 нм), ν_2 = 17750 (565), ν_3 = = 19950 (500) и ν_4 = 22450 см$^{-1}$ (445 нм), а в спектре алургита *Al-Sw* — ν_1 = 10700 см$^{-1}$ (935 нм), ν_2 = 17550 (570), ν_3 = 19800 (505) и ν_4 = 22450 см$^{-1}$ (445 нм).

Типичные спектры поглощения изученных образцов сиреневых, розовато-сиреневых и розовых лепидолитов приведены на рис. 4 и 5, а параметры полос поглощения ν_1 — ν_4 ионов Mn^{3+} в их оптических спектрах суммированы в табл. 4. Как видим, эти спектры по общей конфигурации, числу полос и их спектральной позиции практически аналогичны спектрам алургитов; средние значения энергии полос составляют: ν_1 = 12370 см$^{-1}$, ν_2 = 17600, ν_3 = 19940 и ν_4 = 22440 см$^{-1}$. Некоторое уширение полос поглощения ионов Mn^{3+} в спектрах лепидолитов может быть связано с особенностями измерения спектров этих образцов (см. выше). Существенной отличительной особенностью спектров Mn^{3+} в лепидолитах является более высокое (12370 см$^{-1}$ против 10300 в спектрах алургитов) значение энергии ν_1-полосы. Отметим, что значение энергии ν_1-полосы в спектре розового Li-содержащего мусковита 100 аналогично значениям ν этой полосы в спектрах триоктаэдрических лепидолитов, но отличается от таковых в спектрах не содержащих лития алургитов.

Поляризованные оптические спектры поглощения сиреневого полилитионита *MP* (0,15 а. ф. е. Mn), полученные для разрезов, параллельных и перпендикулярных плоскости спайности (001), заметно отличаются от рассмотренных выше примеров. Поляризованный ($E \parallel c$) спектр полилитионита в интервале 415—715 нм (24000—14000 см$^{-1}$) приведен на рис. 6. Значения энергии полос поглощения ионов Mn^{3+}, кроме полосы ν_1, близки к таковым в спектрах мусковитов и лепидолитов (табл. 3, 4); их средние величины в спектрах полилитионита *MP* равны: ν_1 = 14950 см$^{-1}$, ν_2 = 17740, ν_3 = 19660 и ν_4 = 22350 см$^{-1}$.

Кроме полос поглощения ионов Mn^{3+} в приведенных спектрах фиксируются полосы меньшей интенсивности ~27000—27500 см$^{-1}$, 25400—25800, 24200—24500, 15200—15400, 13900—14500 см$^{-1}$, соответствующие или близкие по спектральной позиции полосам запрещенных переходов в окта- и тетраэдрически координированных ионах Fe^{3+} [18, 20, 25, 34]. Отметим, что широкие полосы поглощения в области 13000—15000 см$^{-1}$ весьма характерны для оптических спектров ди- и триоктаэдрических природных слюд, содержащих разновалентные ионы железа. Такие полосы интерпретированы как полосы переноса заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ или как полосы об-

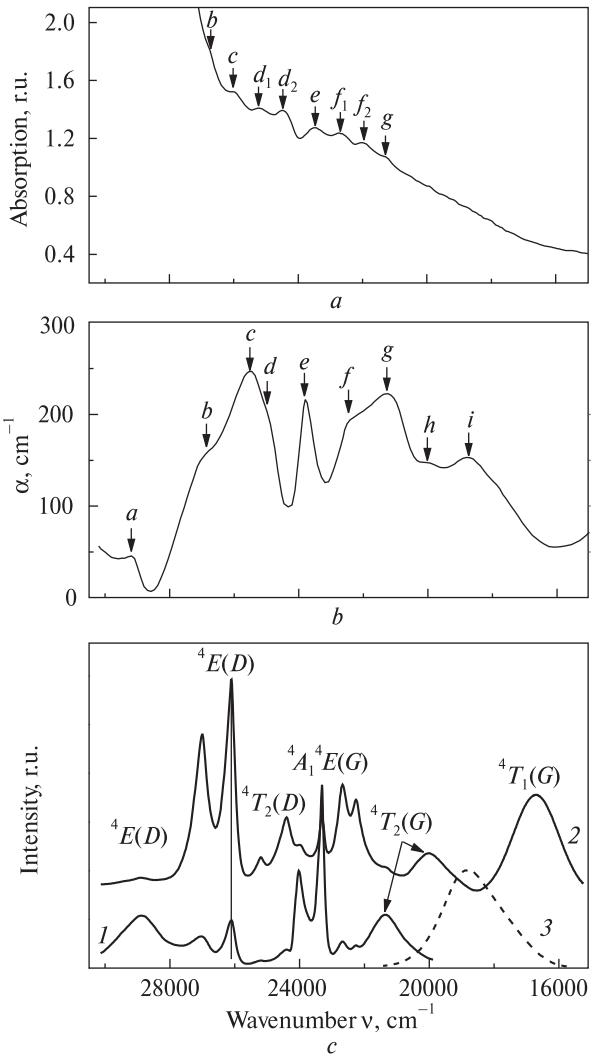

Рис. 7. a — оптический спектр поглощения широзулита, $KMn_3^{2+}(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$; *b* — спектр поглощения марганецсодержащего флогопита в поляризации $E \parallel X$ при низкой температуре [41]; *c* — спектры возбуждения люминесценции ионов $^{VI}Mn^{2+}$ (1, $\lambda_{изл}$ = = 530 нм) и $^{IV}Fe^{3+}$ (2, $\lambda_{изл}$ = 700 нм) в активированном синтетическом фторфлогопите (T = 77 K)

Fig. 7. a — optical absorption spectrum of shirozulite, $KMn_3^{2+}(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$; *b* — absorption spectrum of manganese-bearing phlogopite in the polarization $E \parallel X$ at low temperature [41], *c* — excitation spectra of Mn^{2+} ions (1, λ_{emis} = 530 nm) and $^{IV}Fe^{3+}$ (2, λ_{emis} = 700 nm) in activated synthetic fluorphlogopite (T = 77 K)

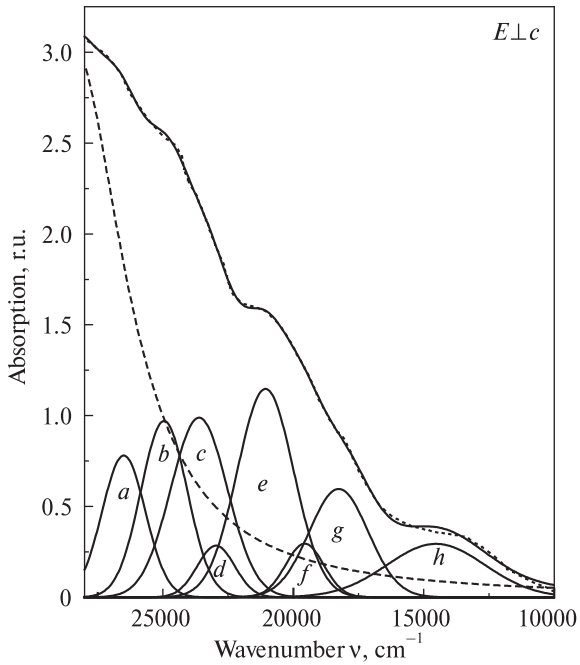

Рис. 8. Оптические спектры поглощения манганофиллита

Fig. 8. Optical absorption spectra of manganophyllite

менного взаимодействия между ионами Fe^{2+} — Fe^{3+} [1, 18, 36 и др.].

Спектры оптического поглощения и люминесценции ионов Mn^{2+}. Примером оптических спектров поглощения Mn^{2+}-содержащих слюд могут служить исследованные нами спектры широзулита (1) из рудника *Taguchi mine* (Япония) и манганофиллита (2) из месторождения *Långban* (Швеция), коэффициенты кристаллохимических формул которых, рассчитанные по данным микрозондовых анализов, представлены в табл. 2.

В спектре поглощения широзулита, приведенном на рис. 7, *a*, фиксируются восемь слабых узких полос, наложенных на интенсивный край полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$. Характерный спектр поглощения манганофиллита в поляризации $E \perp c$ приведен на рис. 8. Как видно из рисунка, на крутом склоне полосы поглощения $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ в коротковолновой области заметны лишь слабые перегибы в районе предполагаемых узких полос, соответствующих переходам на уровни ^4A, $^4E(^4G)$ и $^4T_2(^4D)$.

С целью надежной идентификации наблюдаемых в спектрах изученных минералов полос поглощения нами были изучены спектроскопические характеристики активированных марганцем и железом кристаллов синтетического фторфлогопита $KMg_3[AlSi_3O_{10}]F_2$, который использован в качестве эталона. Образцы синтезированы с помощью метода пирогенного синтеза прямым высокочастотным нагревом в холодном тигле, что позволило получить высокую однородность распределения вводимых примесей и исключить загрязнение расплава материалом стенок тигля. Примеси (Mn, Fe) в широких концентрационных пределах (0,1—10 %) вводили в шихту в виде оксидов.

Люминесценция ионов $^{VI}Mn^{2+}$ и $^{IV}Fe^{3+}$ при возбуждении в собственных полосах поглощения проявляется в спектрах синтетических фторфлогопитов в виде широкой полосы перехода $^4T_2 \rightarrow {}^6A_1$ с максимумами 532 нм (18800 $см^{-1}$) и 705 (14200) соответственно. В спектре возбуждения люминесценции $^{VI}Mn^{2+}$ (рис. 8, *c* (*1*)) и $^{IV}Fe^{3+}$ (рис. 8, *c* (*2*)) во фторфлогопите наблюдаются полосы поглощения, которые в соответствии со схемой уровней ионов с электронной конфигурацией d^5 обусловлены переходами с нижнего уровня $^6A_1$ на все уровни расщепленных состояний ^4D и ^4G. При 77 K наблюдается расщепление наиболее узких и интенсивных полос поглощения, отнесенных к переходам $^6A_1(^6S) \rightarrow {}^4E(^4D)$ и $^6A_1(^6S) \rightarrow {}^4E$, $^4A_1(^4G)$. Это свидетельствует о том, что низкосимметричная моноклинная составляющая кристаллического поля, в котором находятся ионы $^{VI}Mn^{2+}$ и $^{IV}Fe^{3+}$, приводит к полному снятию орбитального вырождения термов. Терм $^4E(D)$ расщепляется на две компоненты, а в области $^4A_1{}^4E(G)$ должны наблюдаться три узкие полосы, две из которых относятся к переходам на компоненты терма $^4E(G)$. В полученных спектрах возбуждения нами зафиксированы лишь две из них. Идентификация полос поглощения ионов двухвалентного марганца и трехвалентного железа дана в табл. 5, в которой для сравнения приведены значения энергии полос поглощения $^{IV}Fe^{3+}$ в оптическом спектре тетриферрифлогопита [6] и полос $^{VI}Mn^{2+}$ и $^{IV}Fe^{3+}$ в спектрах марганецсодержащих флогопитов [41].

Обсуждение результатов. *Интерпретация спектров поглощения и кристаллохимия ионов Mn^{3+} в слюдах.* Разрешенные *dd*-переходы в ионах Mn^{3+} (электронная конфигурация d^4) могут осуществляться только между основным ^5E_g и возбужденным уровнями расщепленного в кристаллическом поле терма ^5D [4, 22]. Соответственно, только электронные переходы

между этими уровнями могут вызывать интенсивные широкие полосы поглощения в оптических спектрах Mn^{3+}-содержащих соединений. Наличие в области 23000—17000 $см^{-1}$ спектров изученных образцов сразу трех интенсивных полос поглощения с разной поляризационной зависимостью (рис. 1, 2; табл. 3, 4) предполагает полное снятие вырождения с верхнего триплетного уровня $^5T_{2g}$ (как и с основного ^5E_g) в искаженных октаэдрах структуры слюд, точечная симметрия которых близка к группе C_2 [28, 31, 35].

Величина расщепления основного ян-теллеровского уровня ^5E_g, полоса перехода между подуровнями которого находится в ИК-области в районе интенсивных пиков поглощения ОН-групп, нами не определялась. Без учета этого расщепления сила кристаллического поля *Dq* для конфигурации d^4 может быть рассчитана из средневзвешенной энергии трех переходов на подуровни триплета $^5T_{2g}$. Параметры соответствующих полос поглощения ν_2, ν_3 и ν_4 приведены в табл. 3, 4, а полученные значения *Dq* варьируют в узком диапазоне от 1930 в мусковите 100 до 2020 $см^{-1}$ в фенгите *Al-P*. На рис. 3 отчетливо видно смещение полос поглощения в спектре мусковита 100 по сравнению со спектром фенгита *Al-P* — коротковолновое для полосы ν_1 ($\Delta\nu$ = 2150 $см^{-1}$) и длинноволновое — для полос ν_2 (1180 $см^{-1}$), ν_3 (2400) и ν_4 (260). Кроме того, в спектре *Al-P* отмечается длинноволновое смещение полос ν_2 и ν_3 также по сравнению со спектрами алургитов *Al-Sw* и *GRR*-727 (табл. 3), т. е. характер расщепления уровня $^5T_{2g}$ меняется по мере увеличения в мусковитах фенгитового компонента (табл. 2). Отмеченную особенность оптических спектров Mn^{3+} можно связать с повышением содержания магния и кремния, которые являются по отношению к $^{VI}Mn^{3+}$ катионами второй координационной сферы и оказывают существенное влияние на геометрию октаэдрических позиций.

Поскольку переходы в ионе Mn^{3+} разрешены по спину, отвечающие им полосы поглощения проявляются в оптических спектрах даже при низкой концентрации этих ионов в минералах. Принимая во внимание присутствие интенсивных полос поглощения переходов $^5E_g(^5D) \rightarrow {}^5T_{2g}(^5D)$ в Mn^{3+} при незначительном содержании марганца в изученных мусковитах и лепидолитах, можно определенно говорить о нецентросимметричной октаэдрической позиции катионов Mn^{3+} в их струк-

Таблица 5. **Положение и идентификация полос ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} в спектрах оптического поглощения природных слюд (T = 300 K) и спектрах возбуждения фотолюминесценции синтетического активированного фторфлогопита (T = 77 K). Полосы Mn^{2+} выделены жирным шрифтом**

Table 5. **Position and identification of the bands of Mn^{2+} and Fe^{3+} ions in the optical absorption spectra of nature micas (T = 300 K) and in the excitation spectrum of synthetic phlogopite (T = 77 K). The Mn^{2+}-bands are in bold**

Ион	Полосы поглощения ν, $см^{-1}$				Полосы возбуждения		Электронный переход
	Мангано-филлит	Широзулит	Тетраферри-флогопит**	Mn-флого-пит ***	ν, $см^{-1}$	ν, $нм^3$	
Mn^{2+}	**18300**(*i*)	—	**18500**	**18500**(*i*)	—	—	$^6A_1(^6S) \rightarrow {}^4T_1(^4G)$
Fe^{3+}	26500(*b*)	26750(*b*) 25950(*c*)	26500	27000(*b*) 25500(*c*)	26954 26100	371 383	$^6A_1(^6S) \rightarrow {}^4E(^4D)$
Fe^{3+}	24950(*d*)	25200(d_1)* 24430(d_2)	24800	24800(*d*)	25190 24390	397 410	$^6A_1(^6S) \rightarrow {}^4T(^4D)$
Mn^{2+}	**23600**(*e*)	**23500**(*e*)	—	**23800**(*e*)	**24040** **23310**	**416** **429**	$^6A_1(^6S) \rightarrow {}^4E, {}^4A_1(^4G)$
Fe^{3+}	22900(*f*)	22700(f_1) 22000(f_2)	22730 21980	22300(*f*)	22670 22270	441 449	$^6A_1(^6S) \rightarrow {}^4E, {}^4A_1(^4G)$
Mn^{2+}	**21100**(*g*)	**21300**(*g*)	—	**21300**(*g*)	**21350**	**468**	$^6A_1(^6S) \rightarrow {}^4T_2(^4G)$
Fe^{3+}	19600(*h*)	—	20000	19700(*h*)	20000	500	$^6A_1(^6S) \rightarrow {}^4T_2(^4G)$
Mn^{2+}	**18300**(*i*)	—	**18500**	**18500**(*i*)	—	—	$^6A_1(^6S) \rightarrow {}^4T_1(^4G)$
Fe^{3+}	—	—	—	—	16670	600	$^6A_1(^6S) \rightarrow {}^4T_1(^4G)$

Примечание. * — одинаковыми буквами обозначены компоненты расщепления энергетических уровней в низкосимметричном кристаллическом поле, ** — по данным работы [6], *** — по данным работы [41].

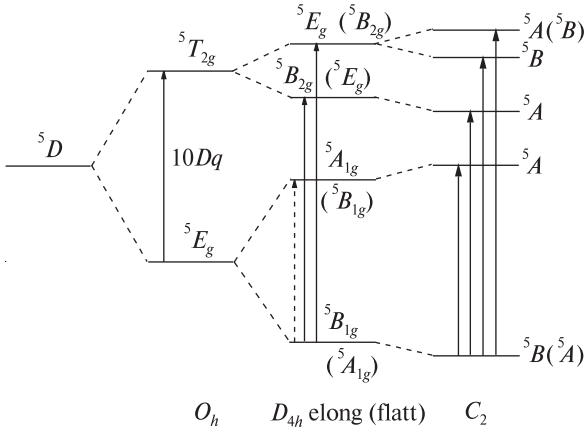

Рис. 9. Схематическая диаграмма энергетических уровней, возникающих при расщеплении основного состояния ^5D свободного иона Mn^{3+} в различных октаэдрических кристаллических полях [19, 27, 40]

Fig. 9. Schematic energy level diagram for the splitting of the ^5D ground state of free Mn^{3+}-ions in different octahedral crystal fields [19, 27, 40]

туре, соответствующей октаэдру *M*2. Вместе с тем точное определение силы осциллятора этих переходов в октаэдрах слюд сложного состава весьма проблематично в связи с ненадежностью определения в них соотношения Mn^{2+}/Mn^{3+}. По данным Р.Г. Бернса [22], интенсивность полос ионов Mn^{3+}, находящихся в октаэдрических позициях без центра симметрии, варьирует от 50 до 300 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$.

Предполагаемая по спектроскопическим параметрам локализация ионов Mn^{3+} в структурных октаэдрах *M*2 согласуется с теорией изоморфных замещений. Известно, в частности, что близость размеров и химических характеристик замещаемых и замещающих атомов (ионов) в структуре минералов служат ведущими критериями изоморфизма [10, 16]. В табл. 6 приведены значения размерного фактора ($\Delta r = (r_1 - r_2)/r_2$) и фактора сходства химической связи (разница значений электроотрицательности ΔЭО, по А.С. Поваренных) для пар Mn^{2+}, Mn^{3+}-замещаемый ион в октаэдрических позициях. Из приведенных в табл. 6 данных следует, что ионы Mn^{2+} должны преимущественно входить в (Mg, Fe^{2+})-октаэдры, а ионы Mn^{3+} — в низкосимметричные (Al, Fe^{3+})-*цис*-октаэдры *M*2.

По данным [44], координационные октаэдры *M*2 уплощены вдоль кристаллографической оси *c*, причем интенсивность искажения возрастает с увеличением размера катиона. По результатам структурных расшифровок Mn^{3+}-содержащих мусковитов [31, 35], в частности по величине межатомных расстояний *Me* — O в октаэдрах *M*2, можно заключить, что локальная симметрия этих позиций не выше моноклинной (C_2, C_s). Добавим, что аналогичные полосы поглощения при 11100, 13200, 18600 и 22200 см$^{-1}$ в оптическом спектре клиноцоизита были приписаны электронным переходам в ионах Mn^{3+}, находящихся в кристаллическом поле симметрии C_s [13]. Полосы поглощения при 17900, 18600, 16800 и 7900 см$^{-1}$ в спектрах природного и синтетического фиолетового Mn^{3+}-содержащего диопсида (виолана) были отнесены к переходам $^5B \rightarrow {}^5B$ и $^5B \rightarrow {}^5A$ в ионах Mn^{3+}, заселяющих позиции *M*1 с локальной симметрией C_2 [29]. Очевидно, что и полосы поглощения ионов Mn^{3+} в оптических спектрах изученных нами слюд также обусловлены электронными переходами в низкосимметричных позициях.

Схематическая диаграмма энергетических уровней иона Mn^{3+}, возникающих при расщеплении основного состояния ^5D свободного иона в октаэдрических кристаллических полях при понижении симметрии, построенная по данным работ [19, 27, 40], приведена на рис. 9. Порядок изображенных на этом рисунке подуровней *A* и *B*, возникающих при расщеплении дублета ^5E_g и триплета $^5T_{2g}$, может быть определен эмпирически посредством анализа ориентационных (поляризационных)

Таблица 6. **Размерный и химический факторы изоморфизма ионов марганца [10, 16]**
Table 6. **Size- and chemical controlling factors of manganese substitution [10, 16]**

Замещение	Значения факторов изоморфизма	
	Размерный фактор $\|\Delta r\|$*, %	Фактор сходства химической связи |ΔЭО|, ккал/г-атом
$Mn^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$	6	5
$\rightarrow Mg^{2+}$	15	5
$\rightarrow Fe^{3+}$	29	55
$\rightarrow Mn^{3+}$	29	80
$\rightarrow Al^{3+}$	55	40
$Mn^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$	0	25
$\rightarrow Al^{3+}$	21	40
$\rightarrow Mg^{2+}$	12	85
$\rightarrow Fe^{2+}$	21	75

Примечание. * — для расчета использованы значения эффективных ионных радиусов в шестерной координации [39].

зависимостей полос поглощения относительно элементов симметрии координационного полиэдра иона Mn^{3+}.

На примере спектров поглощения алургитов, полученных для трех ориентаций вектора поляризованного света — $E \parallel Np$ ($\parallel c$), $E \parallel Nm$ ($\perp c$) и $E \parallel Ng$ ($\perp c$) (рис. 1, 2), рассмотрим поляризационные зависимости полос $\nu_1 - \nu_4$. Поскольку значения полуширин соответствующих полос поглощения в разных поляризациях изменяются незначительно, для этих целей можно использовать соотношение линейных интенсивностей "одноименных" полос поглощения ионов Mn^{3+} в разных поляризациях — $\alpha_{Np} : \alpha_{Nm} : \alpha_{Ng}$. Для полос в поляризованных спектрах обр. *GRR*-727 эти соотношения имеют следующий вид:

$$\nu_1 - 1 : 4 : 2; \quad \nu_2 - 1{,}5 : 1 : 2;$$
$$\nu_3 - 1 : 3{,}3 : 2{,}4; \quad \nu_4 - 1 : 4 : 2{,}8.$$

Из приведенных данных следует, что полосы ν_1, ν_3 и ν_4 обладают максимальной интенсивностью в *Nm* ($\perp c$)-поляризации, а полоса поглощения ν_2 — при ориентации вектора *E* параллельно оптической оси *Np* ($\parallel c$). Значения интенсивности всех рассмотренных выше полос в поляризации $E \parallel Ng$ ($\perp c$) занимают промежуточное положение между α_{Np} и α_{Nm}.

Согласно положениям ТКП, направления максимальной и минимальной интенсивностей полос поглощения соответствуют направлениям осей кристаллического поля, контролируемых элементами локальной симметрии координационного полиэдра [4]. Анализ кристаллической структуры мусковита позволяет заключить, что в координационных октаэдрах *M*2, имеющих локальную симметрию C_2, единственным элементом симметрии, который можно соотнести с осью *z* кристаллического поля, является ось второго порядка L_2. Положение этой оси, расположенной под углом как к оси *c*, так и к плоскости (001) кристалла мусковита (фенгита), в первом приближении можно обозначить как $z \wedge c >> z \wedge (a, b)$.

В соответствии с правилами отбора для электронных переходов в Mn^{3+}-ионах, находящихся в кристаллическом поле симметрии C_2, параллельно оси *z* разрешены переходы ${}^5B \rightarrow {}^5B$ и ${}^5A \rightarrow {}^5A$, а перпендикулярно этой оси — ${}^5B \rightarrow {}^5A$ и ${}^5A \rightarrow {}^5B$ [4]. Если принять за нижний энергетический уровень основного состояния иона Mn^{3+} уровень ${}^5B$, то полосы поглощения ν_1, ν_3 и ν_4 в рассмотренных выше спектрах слюд отвечают переходам ${}^5B \rightarrow {}^5A$. Соответственно, наиболее интенсивная в поляризации $E \parallel c$ полоса поглощения ν_2 (17550—17750 $см^{-1}$) вызвана электронными переходами типа ${}^5B \rightarrow {}^5B$ (рис. 9).

Определенные сомнения оставляет отнесение к разрешенным квинтет-квинтетным переходам полосы поглощения ν_1, отличающейся от других полос ионов Mn^{3+} в спектрах изученных слюд низкой интенсивностью, повышенными значениями ширины $\Delta\nu_{1/2}$ (4000—5000 $см^{-1}$ в спектрах алургитов) и вариабельностью своей спектральной позиции (величины волнового числа ν). Не исключая возможности отнесения ее к электронным переходам между подуровнями терма ${}^5D$, запрещенным правилами отбора, можно предположить также альтернативный вариант отнесения ее к запрещенному по спину переходу ${}^5E_g \rightarrow {}^3T_1$. В любом случае, аномальные свойства этой полосы требуют дополнительного изучения и объяснения.

Как отмечено выше, основное отличие спектров обр. *MP* от спектров алургитов и лепидолитов — иное соотношение интенсивностей полос поглощения в разных поляризациях. Так, если в поляризации $E \parallel c$ в спектрах большинства изученных слюд наибольшей интенсивностью характеризуется полоса поглощения ν_2 (17500—17900 $см^{-1}$), то в спектре полилитионита *MP* в этой поляризации доминирует полоса ν_4 (22350 $см^{-1}$). Это означает, что соответствующий электронный переход в ионах Mn^{3+} в полилитионите разрешен в направлении $E \parallel c$. С другой стороны, переход, отвечающий полосе поглощения ν_2 в спектре полилитионита, разрешен в ориентации $E \perp c$. Такую ситуацию можно объяснить изменением порядка энергетических уровней ионов Mn^{3+} в кристаллическом поле низкой симметрии в структуре полилитионита по сравнению со схемой уровней для ионов Mn^{3+} в октаэдрических позициях мусковитов, фенгитов и лепидолитов (рис. 9).

Причины подобной трансформации могут быть обусловлены прежде всего особенностями состава полилитионита *MP*, отличающими этот образец от прочих изученных нами слюд, а именно с высокой концентрацией в нем лития. Очевидно, что геометрические параметры (локальная симметрия и, возможно, размеры) октаэдрических позиций, занятых ионами Mn^{3+} в высоколитиевых образцах, отличаются от

таковых в случае вхождения ионов Mn^{3+} в алургиты, не содержащие примеси лития. Влияние ионов лития на геометрию позиции *M*2, где, согласно приведенным выше аргументам, концентрируются примесные ионы Mn^{3+}, определяется характером распределения Li^+ в структурах ди- и триоктаэдрических слюд. В мусковитах, а тем более в триоктаэдрических лепидолитах, вхождение крупных (r = 0,88 Å) ионов лития возможно в позицию *M*1. Вхождение избыточных ионов Li^+ в позиции *M*2 может привести, с одной стороны, к увеличению размера этих позиций, а с другой — к их "расщеплению" на "стандартную" *M*2 ($Al_{1,0}$) и более крупную *M*2′ = *M*3 (Al + + Mn^{3+} + Li^+), что реализуется в структурах 3*T*-мусковитов и фенгитов [21].

Гетерооктаэдрический тип слоя, возникающий вследствие "расщепления" позиции *M*2, является характерной особенностью строения литиевых слюд. Размеры октаэдрических структурных позиций в таком случае отвечают последовательности *M*1 ≅ *M*3 > *M*2. В то же время, судя по имеющимся структурным данным [21, 28], слюды с наибольшим содержанием лития (>1,5 а. ф. е.), т. е. собственно полилитиониты, характеризуются мезооктаэдрическим характером слоя с двумя позициями — *M*1 и *M*2.

Проведенный нами ранее анализ зависимостей геометрических параметров полиэдров *M*1, *M*2 и *M*3 от состава литиево-железистых слюд показывает близость средних расстояний *Me* — *L* в позициях *M*1 и *M*3 гетерооктаэдрических слоев, их больший размер по сравнению с позициями *M*2, а также их уменьшение при возрастании содержания Li [8]. Результаты уточнений структуры гетерооктаэдрических слюд ряда полилитионит — сидерофиллит свидетельствуют также о возрастании степени искаженности полиэдров *M*1, *M*3 с увеличением содержания лития [28, 44]. Таким образом, при вхождении в октаэдрические позиции структуры слюд ионов лития они оказывают заметное влияние на размеры и локальную симметрию (характер и степень искаженности) соседних с ними октаэдров *M*2, заселенных ионами Mn^{3+}.

Спектры люминесценции и оптического поглощения Mn^{2+}. В соответствии с приведенными в табл. 5 данными, к полосам поглощения ионов Mn^{2+} в спектре широзулита можно уверенно отнести лишь две полосы — 23500 ($^4A_1{}^4E$) и 21300 см$^{-1}$ ($^4T_2$). Широкая полоса $^4T_1$, так же, как и коротковолновая полоса $^4E(D)$ в районе 28600—29000 см$^{-1}$ [41], на фоне крутого края полосы переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ в поляризации $E \perp c$ не наблюдается.

Сравнение со спектром возбуждения люминесценции во фторфлогопите позволяет сделать вывод, что полосы 25200 и 24300 см$^{-1}$ следует отнести к компонентам расщепления уровня $^4E(D)$ ионов $^{IV}Fe^{3+}$. Среднее значение энергии составляет 24800 см$^{-1}$, что полностью совпадает со значениями энергии указанного перехода в спектрах поглощения марганецсодержащего флогопита [41] и тетраферрифлогопита [6]. Такое же расщепление характерно и для перехода $^6A_1(^6S) \rightarrow {}^4A$, $^4E(^4G)$ (табл. 5).

Используя данные по синтетическому фторфлогопиту (табл. 5), мы провели разложение видимой области спектра манганофиллита на полосы запрещенных переходов в ионах $^{VI}Mn^{2+}$ и $^{IV}Fe^{3+}$. При заданном алгоритме разложения выделяются семь близких к гауссианам полос поглощения с максимумами 26500, 24950, 22900, 19600 см$^{-1}$ ($^{IV}Fe^{3+}$) и 23600, 21100, 18300 см$^{-1}$ ($^{VI}Mn^{2+}$). Их полуширина колеблется в пределах 2000—2500 см$^{-1}$, что типично для полос *dd*-переходов при комнатной температуре.

Как видно из спектров, приведенных на рис. 7, *c*, возбуждение в индивидуальных полосах поглощения $^{VI}Mn^{2+}$ и $^{IV}Fe^{3+}$ одновременно, хотя и с разной эффективностью, приводит к излучению обоих центров. В спектре возбуждения в полосе излучения $^{VI}Mn^{2+}$ при 532 нм (рис. 7, *c* (*1*)) малоинтенсивные полосы при 371, 383, 397, 410, 441, 449 и 468 нм принадлежат ионам $^{IV}Fe^{3+}$ и, наоборот, в спектре возбуждения в полосе излучения $^{IV}Fe^{3+}$ при 705 нм (рис. 7, *c* (*2*)) малоинтенсивные полосы 350, 416 и 429 нм принадлежат ионам $^{VI}Mn^{2+}$. Здесь мы явно имеем дело с процессами сенсибилизационной люминесценции вследствие образования обменно-связанных пар $^{VI}Mn^{2+}$ — $^{IV}Fe^{3+}$, электронные переходы в которых включают возбуждение $^{VI}Mn^{2+}$ или $^{IV}Fe^{3+}$ (т. е. процессы одноцентрового возбуждения). Образование таких пар было ранее установлено в природных марганецсодержащих флогопитах [41].

Поскольку энергия обменного взаимодействия пары значительно меньше энергии первого возбужденного состояния отдельного иона, каждый из ионов пары в значительной

мере сохраняет свою индивидуальность, вследствие чего появляющиеся в результате обменного взаимодействия полосы поглощения располагаются в спектрах примерно в тех же областях, где обычно находятся полосы индивидуальных ионов. С другой стороны, эти полосы при совпадении с энергиями спин-запрещенных полос одной или обеих компонент пары имеют интенсивность, превышающую интенсивность *dd*-полос поглощения индивидуальных ионов [41]. Взаимное сенсибилизирующее действие этих ионов по отношению друг к другу представлено на рис. 10, где показана зависимость интенсивности полос излучения ионов $^{IV}Fe^{3+}$ и $^{VI}Mn^{2+}$ в спектрах фотолюминесценции активированного марганцем фторфлогопита от концентрации MnO в шихте при постоянной концентрации Fe_2O_3 (~0,1 %). Как видно из рисунка, несмотря на неизменную концентрацию Fe^{3+} в исследованных образцах, интенсивность его полосы в спектрах рентгенолюминесценции увеличивается с ростом концентрации марганца. Характер этой зависимости такой же, как и для излучения $^{VI}Mn^{2+}$. Этот факт служит прямым доказательством образования во фторфлогопите обменно-связанных пар $^{IV}Fe^{3+}$ — $^{VI}Mn^{2+}$, концентрация которых растет при увеличении общего содержания марганца.

Обменное взаимодействие в таких парах предполагает расположение ионов $^{IV}Fe^{3+}$ и $^{VI}Mn^{2+}$ в соседних тетра- и октаэдрической позициях структуры [41]. При этом полосу люминесценции Mn^{2+} можно идентифицировать как излучательный переход в основное состояние $^6A_1(^6S)$ с одной из штарковских компонент уровней $^4T_2$ ($Mn^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$, фторфлогопит, $\lambda_{макс}$ = 530 нм) или $^4T_1$ ($Mn^{2+} \rightarrow Al^{3+}$, мусковит, $\lambda_{макс}$ = 570—590 нм) в зависимости от размера соответствующего полиэдра [14, 17] (рис. 11).

Исследование люминесцентных свойств образцов слюд, представленных в табл. 5, показало, что при рентгеновском возбуждении полосы Mn^{2+} регистрируются лишь в спектрах излучения двух образцов — мусковита *AI* (рис. 11) и полилитионита *MP*. Для остальных слюд характерны лишь полосы $^{IV}Fe^{3+}$, причем их интенсивность в спектрах излучения лепидолитов примерно на порядок выше, чем в спектрах мусковитов и полилитионитов. Вместе с тем в спектре рентгенолюминесценции мусковита 100 полоса Mn^{2+} при 570 нм заметно проявляется лишь после его прокаливания при 600 °С (рис. 11). Такое же увеличение интенсивности излучения Mn^{2+} после прокаливания наблюдалось ранее и в спектрах лепидолитов [1]. Кроме того, А.И. Бахтин [1] наблюдал резкое ослабление полосы поглощения $^{VI}Mn^{3+}$ 560 нм после прогрева мусковита при 500 °С в течение 1 ч. Эти опыты свидетельствуют о том, что прогрев слюды может приводить к частичному изменению валентности ионов марганца ($^{VI}Mn^{3+} \rightarrow {}^{VI}Mn^{2+}$).

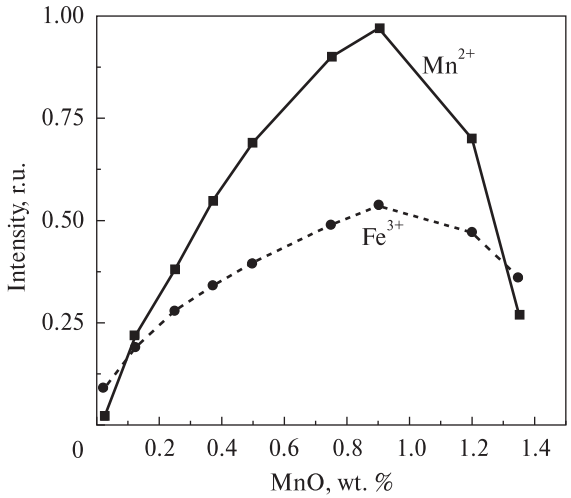

Рис. 10. Зависимость интенсивности полос излучения ионов $^{VI}Mn^{2+}$ и $^{IV}Fe^{3+}$ в спектрах рентгенолюминесценции активированного марганцем фторфлогопита от содержания MnO в шихте при постоянной концентрации Fe_2O_3 (~0,1 %). Интенсивность полосы $^{IV}Fe^{3+}$ излучения уменьшена в три раза

Fig. 10. Dependence of the emission bands intensities of $^{VI}Mn^{2+}$ and $^{IV}Fe^{3+}$ ions in the X-ray luminescence spectra of activated manganese fluorphlogopite on the content of MnO in the starting mixture at a constant concentration of Fe_2O_3 (~0.1 %). The intensity of the $^{IV}Fe^{3+}$ emission band is reduced by 3 times

Таким образом, можно полагать, что главной причиной отсутствия полосы 570 нм в спектрах люминесценции большинства исследованных мусковитов и лепидолитов, содержащих незначительную примесь марганца, является трехвалентное состояние марганца, замещающего алюминий в позиции *M*2, а двухвалентный марганец присутствует в них в очень незначительном количестве.

При высоких значениях концентрации марганца, как в широзулите и манганофиллите, основную роль в процессах люминесценции играет концентрационное тушение. Другая причина слабой люминесценции марганца в этих слюдах — присутствие в их составе зна-

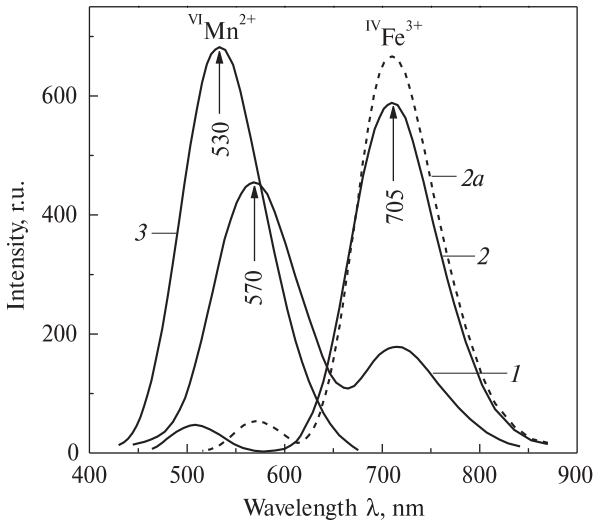

Рис. 11. Фрагменты спектров рентгенолюминесценции (T = 300 K) мусковита *Al* из петалит-микроклин-альбитовых пегматитов (Восточный Саян, Россия) (*1*) и мусковита 100 из сподумен-микроклин-альбитовых пегматитов (Монголия) (*2* — исходный образец, *2a* — прокаленный при 600 ºС); *3* — спектр фотолюминесценции ионов Mn^{2+} в синтетическом фторфлогопите (T = 77 K)

Fig. 11. Fragments of X-ray spectra (T = 300 K) of muscovite *Al* from petalite-microcline-albite pegmatites (Eastern Sayan, Russia) (*1*) and muscovite 100 from spodumene-microcline-albite pegmatites (Mongolia) (*2* — original sample, *2a* — heated at 600 ºC); *3* — the spectrum of Mn^{2+} ions photoluminescence in synthetic fluorphlogopite (T = 77 K)

чительной примеси железа, которое в двухвалентной форме гасит излучение любых активаторных примесей, а в трехвалентной форме приводит к образованию обменно-связанных пар $^{IV}Fe^{3+}$ — $^{VI}Mn^{2+}$, в которых ионы $^{VI}Mn^{2+}$ играют в основном роль сенсибилизатора люминесценции $^{IV}Fe^{3+}$.

Выводы. С помощью спектроскопических методов получены прямые доказательства вхождения марганца в структуру слюд как в двух-, так и в трехвалентной форме. Незначительная примесь Mn^{3+} (до 2 % Mn_2O_3) установлена в диоктаэдрических слюдах — мусковитах и фенгитах (алургитах). Двухвалентный марганец в качестве видообразующего катиона входит в марганцевые триоктаэдрические слюды — широзулит и манганофиллит. Высоколитиевые слюды — лепидолиты и полилитиониты — могут вмещать как Mn^{3+}, так и Mn^{2+}, при этом фиолетовые тона их окраски обусловлены примесью Mn^{3+}. Общей чертой большинства марганецсодержащих слюд является низкое содержание двухвалентного железа, а в образцах, содержащих Mn^{3+}, на уровне обнаружения спектроскопическими методами (>0,01 а. ф. е.) двухвалентное железо полностью отсутствует. Эти результаты согласуются с экспериментальными данными, свидетельствующими о несовместимости ионов Mn^{3+} и Fe^{2+} в геохимических системах [38].

Наличие в спектрах мусковитов и лепидолитов трех интенсивных полос поглощения, обусловленных переходами на расщепленный триплетный уровень $^5T_{2g}(^5D)$ ионов Mn^{3+}, позволяет сделать вывод о их расположении в искаженных нецентросимметричных полиэдрах с точечной симметрией C_2 либо C_s, что соответствует октаэдрам *M*2.

Влияние ионов второй координационной сферы на спектроскопические параметры Mn^{3+} проявляется в изменении характера и величины расщепления уровня $^5T_{2g}$. Так, по мере увеличения в мусковитах фенгитового компонента, т. е. с повышением содержания магния и кремния, отмечается длинноволновое смещение полос ν_2 и ν_3 по сравнению со спектрами алургитов. В спектрах полилитионита изменяются поляризационные зависимости полос ионов Mn^{3+}, что может быть связано со сменой порядка расщепленных энергетических уровней вследствие сильного влияния ионов Li^+ на геометрию вмещающих Mn^{3+} смежных позиций *M*2 [28, 44].

Полосы запрещенных по спину переходов ионов Mn^{2+} обнаружены в спектрах широзулита и манганофиллита. Слабая люминесценция Mn^{2+} в этих слюдах обусловлена присутствием в них примеси железа, которое в широзулите в форме Fe^{2+} гасит излучение активаторных примесей, а в манганофиллите в трехвалентной форме приводит к образованию обменно-связанных пар $^{IV}Fe^{3+}$—$^{VI}Mn^{2+}$. Обменное взаимодействие предполагает вхождение ионов $^{IV}Fe^{3+}$ и $^{VI}Mn^{2+}$ в смежные позиции структуры, причем ионы $^{VI}Mn^{2+}$ играют в таких парах роль сенсибилизатора люминесценции $^{IV}Fe^{3+}$, а полоса люминесценции Mn^{2+} интерпретируется как излучательный переход в основное состояние $^6A_1(^6S)$ с одной из штарковских компонент уровней $^4T(G)$.

Авторы отдают дань памяти ушедшей из жизни Татьяне Николаевне Шуриге (ВИМС МПР РФ, Москва), нашему многолетнему соавтору, материалы которой по литиевым слюдам использованы в настоящей статье. Авторы счи-

тают также своей приятной обязанностью выразить благодарность С. Хертиг-Агте (ТУ, Берлин), К. Ишида (Университет Kyushu, Фукуока) и Дж.Р. Россману (КалТех, Пасадена) за предоставленные для исследования образцы алургита, широзулита и манганофиллита, данные химического анализа широзулита и спектр образца GRR-727; Ф. Галберту (ТУ, Берлин) за помощь при проведении микрозондовых анализов; М.Н. Тарану (ИГМР им. Н.П. Семененко, Киев) за помощь в измерении спектров диффузного отражения; Фонду им. А. Гумбольдта (Бонн) за предоставленную В.М. Хоменко поддержку для осуществления оптико-спектроскопических измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бахтин А.И.* Породообразующие силикаты : оптические спектры, кристаллохимия, закономерности окраски, типоморфизм. — Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1985. — 191 с.
2. *Горобец Б.С., Рогожин А.А.* Спектры люминесценции минералов. — М. : ВИМС, 2001. — 312 с.
3. *Кузнецов Г.В., Таращан А.Н.* Люминесценция минералов гранитных пегматитов. — Киев : Наук. думка, 1988. — 178 с.
4. *Марфунин А.С.* Введение в физику минералов. — М. : Недра, 1974. — 328 с.
5. *Минералы* : Справ. — М. : Наука, 1992. — Т. IV, вып. 2. — 661 с.
6. *Павлишин В.И., Платонов А.Н., Польшин Э.В. и др.* Слюды с железом в четверной координации // ЗВМО. — 1978. — Ч. 107, № 2. — С. 165—180.
7. *Платонов А.Н.* Природа окраски минералов. — Киев : Наук. думка, 1976. — 264 с.
8. *Платонов А.Н., Хоменко В.М., Шурига Т.Н.* Оптические спектры поглощения и распределение ионов железа в структурах литиево-железистых слюд // Геохимия. — 2008. — № 12. — С. 1—13.
9. *Платонов А.Н., Шурига Т.Н.* Оптические спектры и окраска мусковитов из редкометалльных месторождений // Мінерал. журн. — 2005. — **27**, № 2. — С. 73—80.
10. *Поваренных А.С.* Кристаллохимическая классификация минеральных видов. — Киев : Наук. думка, 1966. — 547 с.
11. *Прокофьев И.В., Горобец Б.С., Шурига Т.Н. и др.* Природа флюоресценции минералов лития // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1979. — № 3. — С. 88—94.
12. *Скосырева М.В., Никольская Л.В.* О природе окраски мусковита из редкометальных пегматитов // Геохимия. — 1978. — № 3. — С. 437—442.
13. *Таран М.Н., Платонов А.Н., Петрусенко С. и др.* Оптический спектр поглощения иона Mn^{3+} в природных клиноцоизитах // Геохимия, минералогия и петрология. — Изд-во Болгар. акад. наук, 1984. — № 19. — С. 43—51.
14. *Таращан А.Н.* Люминесценция минералов. — Киев : Наук. думка, 1978. — 296 с.
15. *Таращан А.Н., Остапенко Г.Т., Таран М.Н. и др.* Изоморфизм, зарядовое состояние и спектроскопические свойства ионов титана в кварце // Мінерал. журн. — 2005. — **27**, № 2. — С. 46—58.
16. *Урусов В.С.* Теория изоморфной смесимости. — М. : Наука, 1977. — 251 с.
17. *Халилов В.Х., Пивоваров С.С.* Спектроскопические исследования структурного состояния иона Mn^{2+} в кварцевом стекле // Физика и химия стекла. — 1982. — **8**, № 3. — С. 311—317.
18. *Хоменко В.М., Платонов А.Н., Краснова Н.И.* Оптические свойства флогопитов Ковдорского массива // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1991. — № 12. — С. 94—105.
19. *Abs-Wurmbach I., Langer K., Seifert F., Tillmanns E.* The crystal chemistry of (Mn^{3+}, Fe^{3+})-substituted andalusites (viridines and kanonaite), $(Al_{1-x-y}Mn^{3+}_x \times \times Fe^{3+}_y)_2(O/SiO_4)$: crystal structure refinement, Mössbauer, and polarized optical absorption spectra // Z. Kristallogr. — 1981. — **155**. — S. 81—113.
20. *Annersten H., Hålenius U.* Ion distribution in pink muscovite, a discussion // Amer. Miner. — 1976. — **61**. — P. 1045—1050.
21. *Bailey S.W.* Classification and structures of the micas // Micas. Reviews in Mineralogy / Ed. S.W. Bailey. — 1984. — Vol. 13. — P. 1—60.
22. *Burns R.G.* Mineralogical application of crystal field theory. — Cambr. Univ. Press, 1993. — 550 p.
23. *Dana E.S.* A Textbook of Mineralogy. Pt. V. — 4 ed. — New York, 1932. — 420 p.
24. *Eggleton R.A., Ashley P.M.* Norrishite, a new manganese mica, $K(Mn^{3+}_2Li)Si_4O_{12}$ from Hoskins mine, New South Wales, Australia // Amer. Miner. — 1989. — **74**. — P. 1360—1367.
25. *Faye G.H.* The optical absorption spectra of certain transition metal in muscovite, lepidolite, and fuchsite // Can. J. Earth Sci. — 1968. — **5**, No 1. — P. 31—38.
26. *Foster M.D.* Interpretation of the composition of trioctahedral micas // U.S. Geol. Surv. Prof. Paper. — 1960. — **354-B.** — P. 1—49.
27. *Ghose S., Kersten M., Langer K. et al.* Crystal field spectra and Jahn-Teller effect of Mn^{3+} in clinopyroxene and clinoamphiboles from India // Phys. and Chem. Minerals. — 1986. — **13**. — P. 291—305.
28. *Guggenheim S.* Cation ordering in lepidolite // Amer. Miner. — 1981. — **66**. — P. 1221—1232.
29. *Hålenius U., Skogby H.* Crystal field spectra of trivalent manganese in synthetic and natural (Na^+—Mn^{3+})-substituted diopsides // Eur. J. Mineral. — 1996. — **8**. — P. 1231—1240.
30. *Ishida K., Hawthorne F.C., Hirowatwri F.* Shirozulite, $KMn^{2+}_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$, a new manganese-dominant trioctahedral mica : Description and crystal structure // Amer. Miner. — 2004. — **89**. — P. 232—238.
31. *Knurr R.A., Bailey S.W.* Refinement of Mn-substituted muscovite and phlogopite // Clays and Clay Miner. — 1986. — **34**. — P. 7—16.
32. *Nomenclature* of the micas // Miner. Mag. — 1999. — **63**. — P. 267—279.

33. *Platonov A.N., Taran M.N., Klyakhin V.A.* On two colour types of Mn^{3+}-bearing beryls // Z. Dtsch. gemmol. Ges. — 1989. — **38**. — S. 147—154.
34. *Richardson S.M.* A pink muscovite with reverse pleochroism from Archer's Post, Kenya // Amer. Miner. — 1975. — **60**. — P. 73—78.
35. *Richardson S.M., Richardson J.W.* Crystal structure of pink muscovite from Archer's Post, Kenya : implication for reserve pleochroism in dioctahedral micas // Ibid. — 1982. — **67**. — P. 69—75.
36. *Rossman G.R.* Spectroscopy of micas // Revs in Mineralogy. Vol. 13. Micas / Ed. S.W. Bailey. —1984. — P. 145—181. — (Mineral. Soc. America).
37. *Rossman G.R.* Mineral Spectroscopy Server. — 2005. http : //minerals.gps.caltech.edu.
38. *Schreiber H.D., Merkel R.C., Schreiber V.L., Balazs G.B.* Mutual interactions of redox couples via electron exchange in silicate melts. Models for geochemical melt systems // J. Geophys. Res. — 1987. — **92**, B9. — P. 9233—9245.
39. *Shannon R.D.* Revised effective ionic radii and systematic of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. — 1976. — **A32**. — P. 751—767.
40. *Sherman D.M., Vergo N.* Optical spectrum, site occupancy, and oxidation state of Mn in montmorillonite // Amer. Miner. — 1988. — **73**. — P. 140—144.
41. *Smith G., Hålenius U., Annersten H., Ackermann L.* Optical and Mössbauer spectra of manganese-bearing phlogopites : $Fe^{3+}{}_{IV}$ — $Mn^{2+}{}_{VI}$ pair absorption as the origin of reverse pleochroism // Ibid. — 1983. — **68**. — P. 759—768.
42. *Taran M.N., Langer K., Abs-Wurmbach I. et al.* Local relaxation around $^{[6]}Cr^{3+}$ in synthetic pyrope-knorringite garnets, $Mg_3(Al_{1-x}Cr^{3+}{}_x)_2Si_3O_{12}$, from electronic absorption spectra // Phys. and Chem. Minerals. — 2004. — **31**. — P. 650—657.
43. *Tarashchan A.N., Kuznetsov G.V.* Luminescence of REE and 3*d*-transition metal ions in phyllosilicates // Abstr. 16th General Meet. IMA. — Pisa, 1994. — P. 404.
44. *Weiss Z., Rieder M., Chmielova M., Krajicek J.* Geometry of the octahedral coordination in micas : a review of refined structures // Amer. Miner. — 1985. — **70**. — P. 747—757.

Поступила 09.07.2012

О.М. Платонов, В.М. Хоменко, А.М. Таращан

КРИСТАЛОХІМІЯ І СПЕКТРОСКОПІЯ ІОНІВ МАРГАНЦЮ В СЛЮДАХ

Методами оптичної спектроскопії та люмінесценції вивчено зразки Mn^{3+}-вмісних відмінностей фенгітів (алургітів), мусковітів і лепідолітів, а також Mn^{2+}-слюд — широзуліту та манганофіліту. Поляризовані оптичні спектри алургітів і Mn^{3+}-мусковітів характеризуються наявністю чотирьох смуг поглинання іонів Mn^{3+}, спектральна позиція яких близька до позицій смуг у спектрах поглинання інших мінералів, забарвлених цими іонами — берилу-морганіту, кліноцоїзиту, цоїзиту-туліту, турмаліну-ельбаїту, епідоту-п'ємонтиту, монтморилоніту та ін. Середні значення енергії смуг поглинання іонів Mn^{3+} в оптичних спектрах алургіту *Al-Sw* — $\nu_1 = 10700$ см$^{-1}$, $\nu_2 = 17550$, $\nu_3 = 19800$ та $\nu_4 = 22450$ см$^{-1}$, а у спектрах Mn^{3+}-мусковіту *GRR*-727 — $\nu_1 = 10300$ см$^{-1}$, $\nu_2 = 17750$, $\nu_3 = 19950$, $\nu_4 = 22450$ см$^{-1}$. Спектри поглинання лепідолітів аналогічні спектрам алургітів; середні значення енергії переходів у них складають: $\nu_1 = 12370$ см$^{-1}$, $\nu_2 = 17600$, $\nu_3 = 19940$, $\nu_4 = 22440$ см$^{-1}$. Суттєвою особливістю спектрів Mn^{3+} у лепідолітах є вищі (12370 см$^{-1}$ проти 10300 у спектрах алургітів) значення енергії смуги ν_1. Для спектрів поглинання алургітів, отриманих у трьох поляризаціях — $E \parallel Np$ ($\parallel c$), $E \parallel Nm$ ($\perp c$) та $E \parallel Ng$ ($\perp c$), вивчено орієнтаційні залежності смуг $\nu_1 - \nu_4$ іонів Mn^{3+}. Відповідно до правил відбору ці смуги поглинання віднесені до електронних переходів $^5B \rightarrow {}^5A$ та $^5B \rightarrow {}^5B$ в іонах Mn^{3+} в октаедричному кристалічному полі локальної симетрії C_2 (позиція *M*2 у структурі слюди). На прикладі спектра поглинання іонів Mn^{3+} у полілітіоніті розглянуто вплив іонів Li^+ на спектроскопічні параметри Mn^{3+}-вмісних слюд. У спектрі поглинання широзуліту присутні вісім слабких вузьких смуг іонів $^{VI}Mn^{2+}$ та $^{IV}Fe^{3+}$, які розташовані на схилі інтенсивної смуги переносу заряду $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, а у спектрі манганофіліту ($E \perp c$) на крутому схилі смуги $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ фіксуються лише слабкі перегини в місцях очікуваних вузьких смуг поглинання переходів на рівні $^4A,{}^4E(^4G)$ та $^4T_2(^4D)$ іонів $^{VI}Mn^{2+}$ та $^{IV}Fe^{3+}$. На основі порівняльного аналізу зі спектрами збудження люмінесценції (Mn^{2+}, Fe^{3+})-вмісних синтетичних флогопітів, смуги поглинання в спектрах широзуліту та манганофіліту віднесено до конкретних електронних переходів в іонах $^{VI}Mn^{2+}$ та $^{IV}Fe^{3+}$. Обговорюються механізми утворення обмінно-зв'язаних пар $^{VI}Mn^{2+}$ — $^{IV}Fe^{3+}$ у структурі слюд. Слабкі смуги випромінювання іонів $^{VI}Mn^{2+}$ за 570 нм в спектрах рентгенолюмінесценції проявляються лише в деяких вивчених зразках, що дозволяє припустити переважно тривалентний стан домішки марганцю у вивчених мусковітах та лепідолітах.

A.N. Platonov, V.M. Khomenko, A.N. Tarashchan

CRYSTAL CHEMISTRY AND SPECTROSCOPY OF MANGANESE IONS IN MICAS

Samples of Mn^{3+}-containing phengites (alurgites), muscovites and lepidolites as well as Mn^{2+}-micas shirozulite and manganophyllite were studied by means of optical spectroscopy and luminescence methods. Polarized optical absorption spectra of alurgites and Mn^{3+}-muscovites are characterized by four Mn^{3+} absorption bands, which positions are close to those of the respective bands in spectra of different minerals (varieties) which colorations are caused by Mn^{3+} ions — beryl (morganite), clinozoisite, zoisite (tulite), tourmaline (elbaite), epidote (piemontite) etc. Mean wavenumber values of the Mn^{3+}-bands' maximums are $\nu_1 = 10700$ cm^{-1}, $\nu_2 = 17550$, $\nu_3 = 19800$, $\nu_4 = 22450$ cm^{-1} in the optical spectra of alurgite *Al-Sw*; and $\nu_1 = 10300$ cm^{-1}, $\nu_2 = 17750$, $\nu_3 = 19950$, $\nu_4 = 22450$ cm^{-1} in the spectra of Mn^{3+}-containing muscovite

GRR-727. Absorption spectra of lepidolites with mean values of *dd*-transitions $\nu_1 = 12370$ cm^{-1}, $\nu_2 = 17600$, $\nu_3 = 19940$, $\nu_4 = 22440$ cm^{-1} are similar to those of alurgites. Essential distinctions of Mn^{3+} spectra in lepidolites comparing to alurgites are larger values of ν_1 band energies (12370 cm^{-1}). Polarization dependencies where studied for Mn^{3+}-bands ν_1—ν_4 in the alurgites' spectra measured in three orientations — $E \parallel Np$ ($\parallel c$), $E \parallel Nm$ ($\perp c$) and $E \parallel Ng$ ($\perp c$). Accordingly to the selection rules these bands where attributed to electronic transitions $^5B \rightarrow {}^5A$ and $^5B \rightarrow {}^5B$ in Mn^{3+} ions allocated in the distorted octahedral crystal field of C_2 point symmetry (*M*2 structural position). Influence of Li^+ neighboring ions on the spectroscopic parameters of Mn^{3+} bands where considered on the example of polylithionite. There are eight weak and narrow absorption bands of $^{VI}Mn^{2+}$ and $^{IV}Fe^{3+}$ situated on the edge of the intense $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ charge transfer band in the optical spectum of shirozulite. Only weak shoulders on the steep slope of the $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ band are present in the manganophyllite spectrum ($E \perp c$) at energies where narrow bands of spin-forbidden transitions to $^4A,{}^4E(^4G)$ and $^4T_2(^4D)$ levels of $^{VI}Mn^{2+}$ and $^{IV}Fe^{3+}$ ions are expected. Comparison with excitation spectra of (Mn^{2+}, Fe^{3+})-containing synthetic phlogopites allows attribution of the absorption bands in shirozulite and manganophyllite spectra to definite electronic transitions in these d^5 ions. Formation of exchange-coupled pairs $^{VI}Mn^{2+}$—$^{IV}Fe^{3+}$ in mica's structure is discussed. Weak emission bands of $^{VI}Mn^{2+}$ ions at 570 nm were found only in some X-ray luminescence spectra of Mn-containing samples studied. This can be caused by dominant role of 3+ valence state of manganese in muscovites and lepidolites.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 549.753.1(477)

О.В. Дубина[1], С.Г. Кривдік[1], В.Б. Соболєв[2]

[1] 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
[2] Технічний центр НАН України
04070, м. Київ-70, Україна, вул. Покровська, 13

ІЗОМОРФІЗМ В TR-АПАТИТАХ ЧЕРНІГІВСЬКОГО КАРБОНАТИТОВОГО МАСИВУ

Проаналізовано TR-апатити з визначенням вмісту Ca, P, Si, Na, Sr, TR та інших елементів із твейтозит-піроксенітів, рингітів і бефорситів Чернігівського карбонатитового масиву. Апатити із досліджуваних порід виявилися досить різними. Так, апатити твейтозит-піроксенітів і рингітів характеризуються неоднорідною структурою апатитової матриці. В останній присутні ділянки, збагачені і збіднені на TR та Si. Тобто ізоморфне входження TR разом із Si до структури таких апатитів відбувається за британолітовою схемою. Крім того, в цих апатитах наявні численні включення новоутворених мінералів, що виникли в результаті субсолідусних перетворень первинних TR-апатитів. Такі включення ексолюційних мінералів частіше представлені британолітом і бастнезитом. TR-апатити із бефорситів відрізняються гомогенною будовою зерен і підвищеною концентрацією TR, Na і Sr. Для таких апатитів характерна беловітова схема ізоморфізму. Виявлені відмінності у будові TR-апатитів зі згаданих порід і значення концентрації в них елементів-домішок можна пояснити відмінними хімічним складом і фізико-хімічними умовами кристалізації вмісних порід.

Вступ. Апатити з підвищеною концентрацією рідкісноземельних елементів (TR) є характерними мінералами для багатьох лужних і карбонатитових комплексів світу. Проте найбільші значення концентрації TR в апатитах, аж до утворення так званих TR-апатитів, спостерігаються в породах з підвищеною лужністю або агпаїтових різновидах. Так, у апатитах із родовищ Хібінського масиву (на загальному тлі підвищених значень концентрації TR — 0,9—2,0 % TR_2O_3) відмічено апатити із вмістом TR_2O_3 до 4,9 % [8], а серед апатитів із мелілітшорломіт-цеолітових порід масиву трапляються апатити із вмістом TR_2O_3 до 7,7 % [15]. У лужно-ультраосновних породах і нефелінових сієнітах Ловозерського масиву концентрація TR в апатитах досягає 8,17 % TR_2O_3 [3], а в пегматоїдних нефелінових сієнітах до 12 % [2]. Ще більші значення концентрації TR фіксувалися в зональному апатиті із фойяїтів масиву Ілімауссак — до 29,7 % TR_2O_3 [21]. Часто в апатитах цих масивів разом із підвищеною або високою концентрацією TR відмічається і зростання вмісту Sr (до утворення Sr-апатитів). Подібні апатити з високим вмістом TR + Y (до 18 %) були виявлені як включення у британоліті з сієнітів Азовського родовища [14]. Походження цього апатиту не з'ясовано: він розглядається як продукт розпаду британоліту [13] або як первинний TR-апатит [1].

Чернігівський масив (Приазов'я) є одним із найбільших карбонатитових масивів Українського щита (УЩ) і одним з найдревніших (близько 2,1 млрд рр.) карбонатитових комплексів світу. Геологічна будова цього масиву, особливості хімічного складу головних типів порід та їх породоутворювальних і акцесорних мінералів достатньо добре вивчені [6].

Чернігівський масив приурочений до так званої зони Чернігівського розлому північно-східного простягання. Магматогенні та мета-

© О.В. ДУБИНА, С.Г. КРИВДІК, В.Б. СОБОЛЄВ, 2012

соматичні утворення карбонатитового комплексу залягають серед високометаморфізованих (гранулітова й амфіболітова фації) порід. У цьому карбонатитовому комплексі найбільш поширені породи серії лужних сієнітів і карбонатитів, дещо менше — нефелінові сієніти і лужні піроксеніти. Решта порід (олівініти, перидотити, ійоліт-мельтейгіти) спостерігаються у вигляді включень у карбонатитах або як малопотужні тіла, що трапляються спорадично (есексити та ін.). Загалом, набір порід Чернігівського масиву та їхні геохімічні особливості типові для масивів ультраосновних лужних порід і карбонатитів. На даний час це єдиний в межах УЩ масив лужних порід, де знайдені та вивчені типові апатитоносні та рідкіснометалеві карбонатити.

Апатит як характерний акцесорний або породоутворювальний мінерал наявний у всіх лужних силікатних і карбонатитових породах Чернігівського масиву. Апатитам цього масиву, як і більшості карбонатитових комплексів, притаманні підвищені значення концентрації TR (0,9—3,41 % TR_2O_3), в окремих різновидах відмічається також і підвищений вміст Sr (до 4,6 % SrO). Для лужно-ультраосновних масивів виявлені також різновиди апатиту з набагато вищою концентрацією TR — TR-апатити. Як один із головних мінералів-концентраторів цих елементів TR-апатити Чернігівського масиву вже неодноразово ставали предметом детальних досліджень. Так, TR-апатити спостерігалися у рингітах, карбонатитах (бефорситах) [4, 6, 13] і твейтозит-піроксенітах [9, 5].

Нами вивчено апатити із твейтозит-піроксенітів, рингітів і бефорситів Чернігівського масиву. Результати хімічних аналізів порід, з яких відібрано досліджувані TR-апатити, наведені у табл. 1. Дослідження структури апатитів та їх співвідношень із породоутворювальними мінералами виконано за допомогою петрографічних методів, на мікроаналізаторі *JEOL JXA*-8200 (Технічний центр НАН України) і сканувальному мікроскопі *JEOL JED*-6700 (ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України).

Коротка петрографічна характеристика порід. *Твейтозит-піроксеніти* трапляються серед лужних сієнітів Чернігівського масиву та є перехідними різновидами від меланократових сієнітів (твейтозитів) до істотно клінопіроксенових порід (твейтозит-піроксенітів). Головними породоутворювальними мінералами їх є егіринвмісний саліт або егірин-саліт (70—80 %) та апатит (до 10—25), лужний мезопертитовий польовий шпат (15—40), у незначній кількості трапляються кварц, рогова обманка, біотит і кальцит. Акцесорні мінерали представлені ортитом, сфеном, пірохлор-гатчетолітом, магнетитом, сульфідами, цирконом і баритом. Інколи ортит стає породоутворювальним мінералом (до 10—20 %).

Рингіти — малопоширені силікатно-карбонатні породи проміжного складу між сієніт-твейтозитами і карбонатитами. Рингіти спостерігаються у вигляді малопотужних жилоподібних тіл у сієніт-твейтозитах, рідше утворюють потужніші тіла, що перешаровуються із твейтозитами. Складені рингіти кальцитом (15—40 %), егірин-салітом (20—60), лужним K-Na пертитовим польовим шпатом (до 35) і апатитом (7—35 %). Іноді трапляється кварц (до 5 %), характерним акцесорним мінералом є ортит.

Таблиця 1. **Хімічний склад порід, з яких досліджено апатит**
Table 1. **The chemical composition of rocks from which apatites analyzed**

Номер з/п	1	2	3	4
Номер зразка	1259/751	1504/749	389/968	ОКТ-1
SiO_2	46,48	32,60	4,27	55,28
TiO_2	0,49	0,10	0,09	0,04
Al_2O_3	3,31	1,25	0,15	19,68
Fe_2O_3	3,60	2,45	8,25	5,57
Fe	6,75	5,31	8,64	0,74
MnO	0,66	0,56	1,24	0,42
MgO	6,71	6,30	9,28	0,16
CaO	21,76	32,34	28,45	0,97
SrO	—	—	4,74	—
BaO	—	—	0,20	—
Na_2O	2,27	1,28	0,46	11,50
K_2O	0,80	0,24	0,06	4,59
P_2O_5	3,88	2,45	1,73	0,04
S	0,02	0,02	0,06	—
CO_2	1,34	14,02	31,15	0,10
F	0,50	0,31	—	0,47
H_2O	—	0,07	0,11	—
В. п. п.	0,52	0,24	0,07	1,24
REE_2O_3	—	0,72	1,68	—
Сума	100,01	100,26	100,81	100,03
Fe/(Fe + Mg)	0,46	0,40	0,49	0,95
$Na_2O + K_2O$	3,07	1,52	0,52	16,09
Na + K/Al	1,39	1,89	5,48	1,21

П р и м і т к а. 1 — твейтозит-піроксеніт, 2 — рингіт, 3 — бефорсит, 4 — фоноліт Октябрського масиву.

N o t e. 1 — tveitasite-pyroxenite, 2 — ringite, 3 — beforsite, 4 — phonolite of Oktyabrsky massif.

Бефорсити — поширені різновиди карбонатитів Чернігівського масиву, складені доломітом, кальцитом, апатитом, магнетитом, олівіном і флогопітом. Мінеральний склад бефорситів варіює від суттєво карбонатних до силікатно-карбонатних різновидів. Разом зі змінним вмістом карбонатів і силікатів значно змінюється також і кількість апатиту та магнетиту. Серед бефорситів іноді трапляються ділянки істотно апатитових, апатит-магнетитових, олівін-апатитових і флогопіт-апатитових порід (фоскорити) потужністю до декількох метрів.

Апатит із твейтозит-піроксенітів представлений округлими, короткопризматичними або неправильної форми зернами розміром 1,5—2,0 мм, які в штуфах мають червоно-буре (так зване сургучне) забарвлення, що обумовлене сіткою численних дрібних включень темно-червоного (до коричневого) мінералу. У шліфах видно, що розташування включень навіть у одному зерні може бути закономірним (одночасне погасання) або неупорядкованим. У різних розрізах апатиту їх розташування нагадує тонку вкрапленість непрозорого мінералу, що утворює видовжені або видовжено-вигнуті виділення та віялоподібні структури. У схрещених ніколях такі апатити характеризуються підвищеним (до світло-жовтого) двозаломленням і добре помітними дуже дрібними (<0,05 мм) включеннями карбонатного мінералу. Загалом, апатит має тріщинувату структуру. Тріщини часто виповнені червонувато-коричневим мінералом типу гематиту.

За даними мікрозондових досліджень виявлено, що в результаті ексолюційного розпаду первинного апатиту із твейтозит-піроксенітів у ньому утворюються численні включення, представлені частіше бастнезитом і бритолітом, рідше — дрібними включеннями, що складаються із заліза та незначної кількості кремнію. Такі суттєво залізисті включення або сегрегації, очевидно, представлені гематитом у зростках із кварцом (табл. 2, ан. 5). Можливо, що включення гематиту та його розвиток як плівок по тріщинках (як це спостерігалось у шліфах) або навколо включень, разом із врастками бритоліту і бастнезиту, обумовлюють характерне забарвлення (світло-червоне до темно-коричневого) TR-апатиту. Гематит трапляється як у матриці апатиту, так і на окремих ділянках новоутворених мінералів. Для зерен апатиту із різних зразків може спостерігатися перевага включень одного з мінералів — бритоліту або бастнезиту. За даними мікрозондового дослідження [9], в TR-апатиті із твейтозитів і рингітів Чернігівського масиву основною фазою є бритоліт. Більш пізніми [5] та нашими дослідженнями виявлено, що серед продуктів розпаду таких TR-апатитів, окрім бритоліту, спостерігалися бастнезит, кварц, кальцит, стронціаніт, монацит. Серед новоутворених мінеральних фаз не зафіксовано ортиту (його відмічено лише на контакті зерен апатиту).

У апатитовій матриці також фіксуються дрібні (5—25 мкм) неправильної форми і неоднорідної будови включення з різним вмістом Si, P та F і, загалом, проміжним складом між бритолітом і бастнезитом (табл. 2, ан. 7; рис. 1). Форма новоутворених мінералів часто неправильна або неправильно-ізометрична з нерівними гранями, іноді створюють видовжено-округлі утворення розміром 5—90 мкм. Під час мікрозондових досліджень будь-якої закономірності чи упорядкованості, як це було характерним у петрографічних шліфах, у розташуванні новоутворених мінералів у матриці апатиту не спостерігалося.

Бритоліт трапляється у вигляді неправильних видовжених або ксеноморфних виділень розміром до 70 мкм. Кристали різної форми відрізняються і за внутрішньою структурою. Продовгуваті (більш ідіоморфні) кристалики бритоліту мають рівні грані і характеризуються однорідною структурою. У більш ксеноморфних включеннях бритоліту спостерігається неоднорідна будова, обумовлена численними включеннями (або реліктами), що, очевидно, представлені апатитом. Іноді на контакті такого бритоліту із вмісним апатитом простежуються структури типу "розчинення" (рис. 1, *d*). Можливо, що ексолюційні включення бритоліту є більш ранніми, ніж бастнезиту, який міг заміщувати бритоліт на пізніших стадіях. Однак нам не вдалося помітити ознаки такого процесу.

Окрім ексолюційного розпаду апатиту з утворенням нових мінеральних фаз добре проявляється неоднорідність будови й апатитової матриці, як це відмічалося [9]. Останній має секторіальну або плямисту структуру (рис. 1, *a*, *c*), що складається зі світліших та темніших ділянок, які мають різний розмір та неправильну форму і відрізняються за концентрацією Si та TR. Концентрація останніх пропор-

ційно зростає зі збільшенням вмісту Si. У світло-сірих ділянках фіксується підвищений вміст SiO_2 і TR_2O_3, у темно-сірих їх концентрація менша (табл. 2). Суттєвої різниці за вмістом Sr та Y між такими ділянками не спостерігається, хоча деяка перевага цих елементів також характерна для ділянок із вищими значеннями концентрації SiO_2 і TR_2O_3.

Апатит із рингітів утворює неправильно-ізометричні або видовжено-призматичні кристали розміром 0,2—1,0 см із симплектитоподібними структурами розпаду темно-коричневого мінералу в асоціації з гідроксидами заліза. У схрещених ніколях добре проявляються високодвозаломлені численні включення неправильної чи ізометричної форми карбонатного мінералу. Іноді, як і в згаданих вище твейтозит-піроксенітах, в TR-апатитах рингітів спостерігається підвищене (світло-жовте) двозаломлення.

Завдяки мікрозондовим дослідженням показано, що апатит із рингітів характеризується неправильно-зональною (секторіальною, іноді мозаїчною) будовою, часто з густою сіткою дрібних тріщин, що відрізняються за забарвленням та хімічним складом. Апатитова матриця, як і в згаданих твейтозит-піроксенітах, характеризується неоднорідною будовою

Таблиця 2. **Аналізи TR-апатиту (ваг. %) і ексолюційних включень із твейтозит-піроксенітів**
Table 2. **Analyses of TR-apatite (wt. %) and exsolution inclusions from tveitasite-pyroxenites**

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO_2	1,86	0,81	4,34	0,87	8,39	0,23	0,09	0,69	6,65	20,71	18,70	21,18
Al_2O_3	—	0,04	—	—	0,23	0,01	0,03	0,06	0,04	0,13	—	—
FeO	0,02	—	0,05	0,05	62,66	0,08	0,12	0,03	0,16	0,32	—	—
MgO	—	—	0,01	0,01	1,84	0,03	—	0,09	0,03	0,03	—	—
MnO	—	—	0,02	—	0,66	—	—	—	—	0,18	—	—
CaO	50,51	51,89	43,11	50,51	1,11	1,45	1,64	1,29	2,11	12,29	11,72	14,22
SrO	2,61	2,38	1,88	1,58	0,02	0,24	0,12	0,08	0,30	0,92	—	—
Na_2O	—	—	—	—	0,01	—	—	—	—	—	—	—
P_2O_5	37,89	40,09	32,40	38,93	0,04	1,24	0,04	4,61	12,82	2,40	2,93	4,01
F	3,23	3,70	3,31	3,64	—	2,91	2,67	2,49	2,31	1,90	—	—
ZrO_2	0,05	0,10	0,01	0,11	0,03	—	0,04	—	0,03	0,03	—	—
ThO_2	—	—	—	—	—	0,08	—	0,04	0,05	0,55	—	—
Y_2O_3	0,06	0,12	0,11	0,03	0,13	0,48	0,62	0,35	0,36	0,61	—	—
La_2O_3	1,39	0,44	3,56	0,79	0,20	22,31	22,62	22,42	19,52	15,41	23,22	20,18
Ce_2O_3	2,24	0,97	6,12	1,37	0,66	34,33	35,09	32,55	34,16	28,99	43,43	40,41
Pr_2O_3	0,15	0,04	0,32	0,04	0,09	0,76	1,06	0,68	0,82	1,72	—	—
Nd_2O_3	0,70	0,34	2,18	0,40	0,27	9,64	10,97	9,46	8,88	8,12	—	—
Sm_2O_3	0,13	0,05	0,16	—	0,09	0,98	1,10	0,93	0,97	0,99	—	—
Eu_2O_3	0,05	0,07	0,09	0,04	0,01	0,97	1,09	0,82	0,91	0,88	—	—
Gd_2O_3	—	0,18	—	0,09	0,04	0,04	0,63	0,22	0,09	0,14	—	—
Tb_2O_3	—	0,01	—	—	—	0,08	0,07	0,04	—	—	—	—
Dy_2O_3	0,01	0,02	0,12	—	0,13	—	—	—	—	—	—	—
Ho_2O_3	—	0,12	—	—	0,01	0,11	0,20	—	—	—	—	—
Er_2O_3	0,03	0,04	—	—	—	—	—	0,03	—	—	—	—
Yb_2O_3	—	0,01	—	0,05	0,10	—	—	—	0,05	—	—	—
ΣTR_2O_3	4,69	2,28	12,55	2,79	1,58	69,21	72,83	67,15	65,40	56,25	66,65	60,59
Сума	100,91	101,40	97,79	98,51	76,68	75,95	78,20	76,88	90,26	96,31	100,00	100,00

П р и м і т к а. *Аналізи*: 1—10 — мікрозондові; 11, 12 — сканувальний мікроскоп. 1, 3 — збагачені TR і Si ділянки (світло-сірі) неоднорідного апатиту; 2, 4 — темно-сірі ділянки неоднорідного апатиту; 5 — включення гематиту; 6—8 — ексолюційні включення бастнезиту; 9 — перехідне між бритолітом і бастнезитом включення; 10—12 — включення бритоліту.

N o t e. *Analyses*: 1—10 — microprobe; 11, 12 — scanned microprobe. 1, 3 — enriched in TR and Si (light gray) parts of inhomogeneous apatite; 2, 4 — dark gray parts of the inhomogeneous apatites; 5 — hematite inclusion; 6—8 — exsolution bastnaesite inclusions; 9 — inclusion of intermediate composition between britholite and bastnaesite; 10—12 — britholite inclusions.

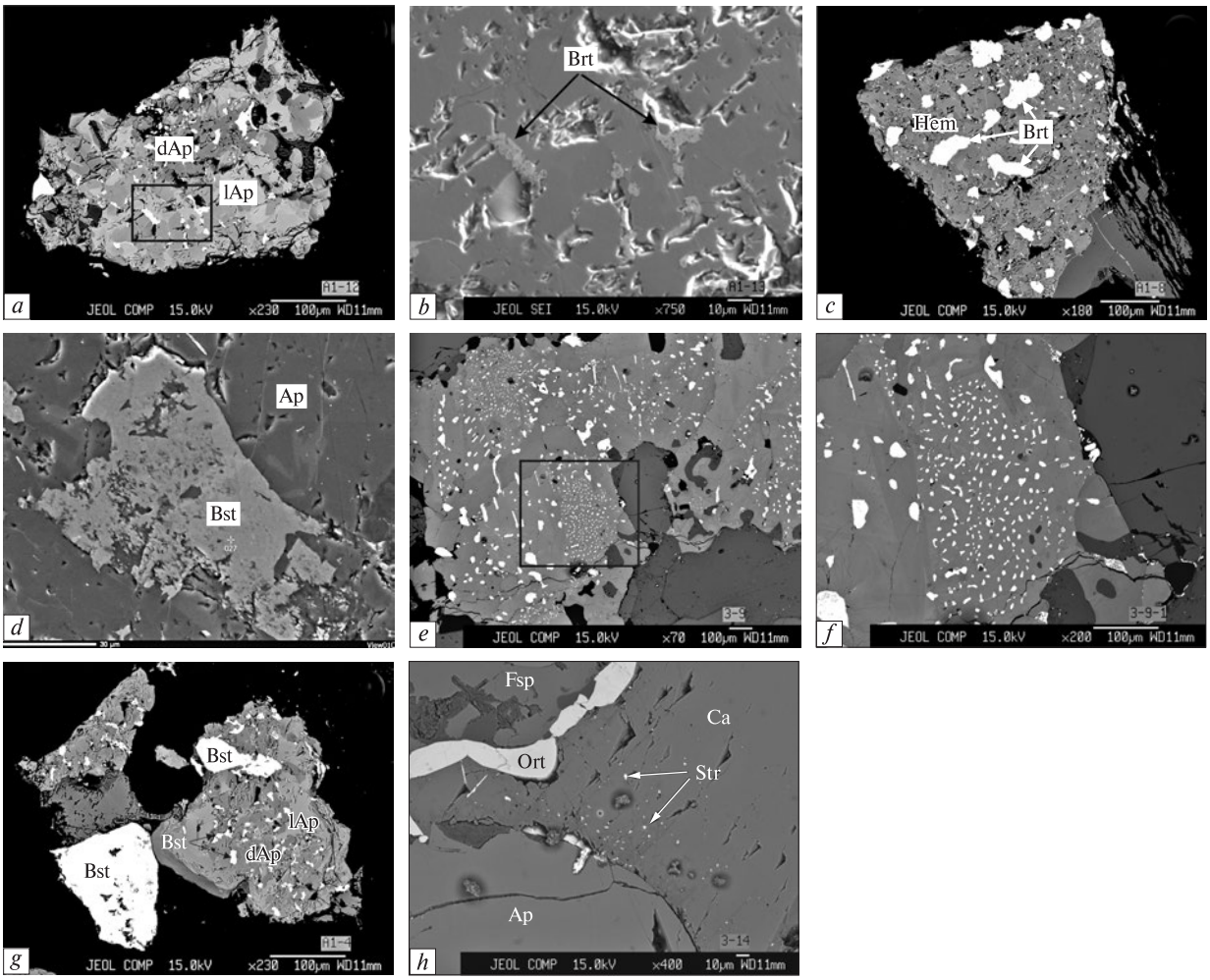

Рис. 1. TR-апатит (у відбитих променях). *Твейтозит-піроксеніти*: *a* — зерно TR-апатиту (світле — включення бритоліту (Brt)), lAp і *d*Ap — світліші і темніші ділянки апатитової матриці відповідно; *b* — ксеноморфні включення бритоліту, збільшений фрагмент попереднього фото; *c* — ксеноморфні ексолюційні включення бритоліту і гематиту в апатиті; *d* — кавернозна структура ксеноморфного включення бритоліту; *рингіти*: *e* — ксеноморфне зерно TR-апатиту неоднорідного за структурою з численними і різними за розміром та формою включеннями бастнезиту; *f* — збільшений фрагмент попереднього зерна із ділянкою дрібних і близьких за розміром включень бастнезиту; *g* — кристал апатиту із неоднорідною структурою матриці, у зростках із включеннями бастнезиту; *h* — контакт однорідного зерна апатиту із кальцитом (Ca), в якому знаходяться дрібні включення стронціаніту (Str), на контакті кальциту з польовим шпатом (Fsp) прожилкоподібний ортит (Ort)

Fig. 1. Images of TR-apatites (backscattered electrons). *Tveitasite-pyroxenite*: *a* — grain of TR-apatite (light — britholite inclusions (Brt), lAp and dAp — light and dark areas of apatite matrix); *b* — xenomorphic britholite inclusions, enlarged part of the previous image; *c* — xenomorphic exsolution britholite and hematite inclusions in apatite; *d* — cavernous texture of xenomorphic bastnaesite inclusion; *ringites*: *e* — xenomorphic grain of TR-apatite with inhomogeneous texture and numerous and divers size and shape bastnaesite inclusions; *f* — enlarged part of the previous grain with the area of the fine and same size bastnaesite inclusions; *g* — apatite grain of inhomogeneous matrix texture with bastnaesite intergrowths and inclusions; *h* — border of homogeneous apatite and calcite (Ca) with fine strontianite inclusions (Str), the vein-like orthite (Ort) between calcite and feldspar (Fsp)

(рис. 1). У світло-сірих ділянках апатиту зафіксовано підвищену концентрацію SiO_2 (2,30—3,79 %) та TR_2O_3 (7,00—11,19) (табл. 3, ан. 1, 3, 5), а у темно-сірих вміст цих елементів значно нижчий — SiO_2 (1,38—2,02 %) та TR_2O_3 (4,19—5,56) (табл. 3, ан. 2, 4, 6). Для останніх також характерна незначна перевага у концентрації фтору. Зростання концентрації Si та TR в TR-апатиті Чернігівського масиву, як і в апатитах масиву Ілімауссак, відбувається пропорційно (рис. 2). Вміст Sr в апатитах із різних зразків рингітів досить мінливий (табл. 3). Рідше трапляються однорідні за структурою (а також без включень ексолюцій-

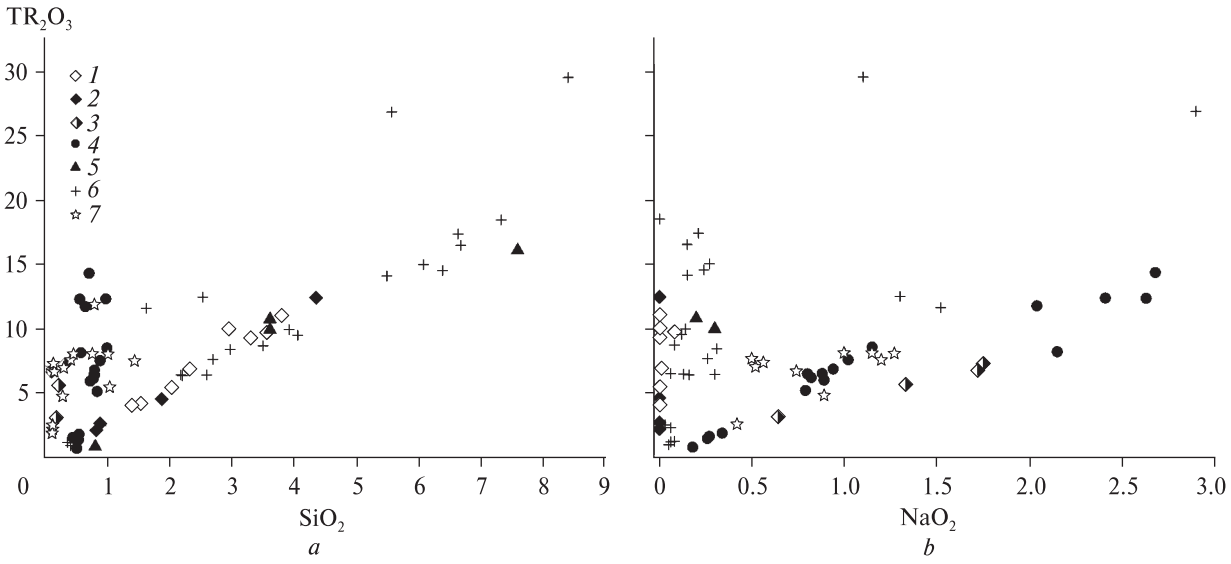

Рис. 2. Бритолітова (*a*) і беловітова (*b*) схеми ізоморфізму в TR-апатитах: *1—3* — Чернігівський масив (*1* — рингіти, *2* — твейтозити, *3* — бефорсити); *4* — Октябрський масив; *5* — Азовське родовище; *6* — масив Ілімауссак; *7* — Ловозерський масив

Fig. 2. Britholitic (*a*) and belovitic (*b*) isomorphic schemes in TR-apatites: *1—3* — Chernigivka massif (*1* — ringites, *2* — tveitasites, *3* — beforsites); *4* — Oktyabrsky massif; *5* — Azov deposit; *6* — Ilimaussaq massif; *7* — Lovozero massif

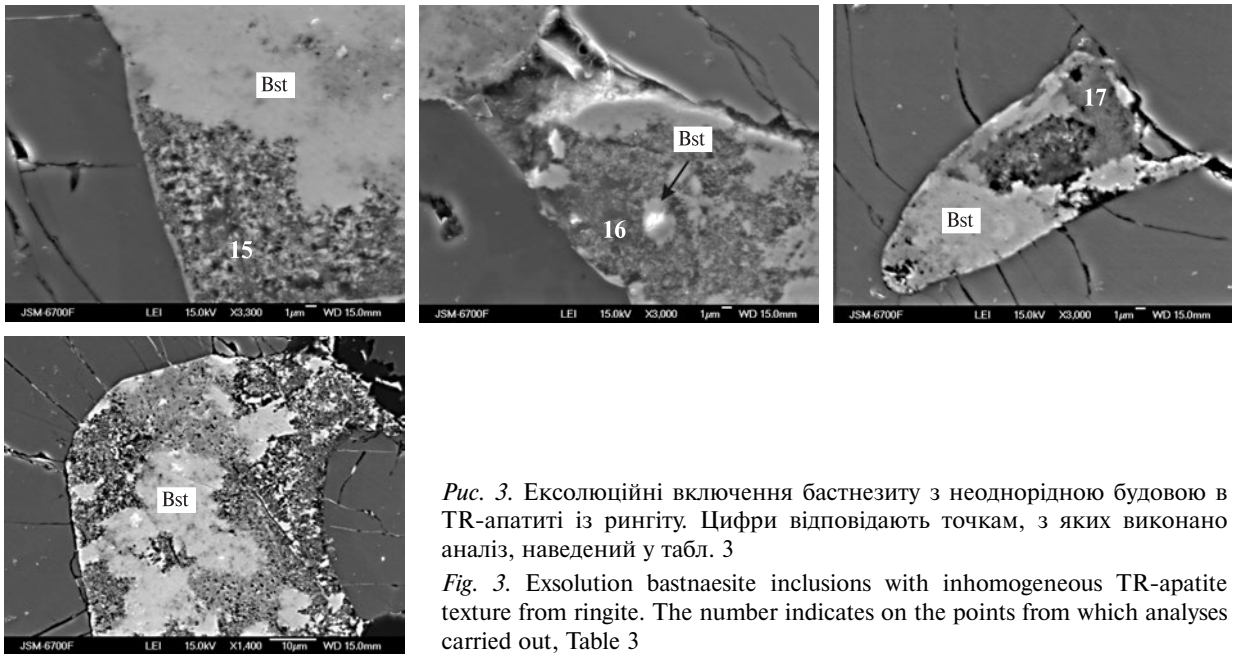

Рис. 3. Ексолюційні включення бастнезиту з неоднорідною будовою в TR-апатиті із рингіту. Цифри відповідають точкам, з яких виконано аналіз, наведений у табл. 3

Fig. 3. Exsolution bastnaesite inclusions with inhomogeneous TR-apatite texture from ringite. The number indicates on the points from which analyses carried out, Table 3

них мінералів) кристалики апатиту, в яких не фіксуються домішки кремнезему та характерна незначна концентрація TR (табл. 3, ан. 9).

Окрім такої неоднорідної будови апатитової матриці кристали апатиту насичені численними ексолюційними включеннями, що у досліджених нами зразках представлені головним чином бастнезитом, рідше — бритолітом. Іноді трапляються ізометричні включення (<10 мкм), за складом близькі до монациту (табл. 3, ан. 20). Окрім ексолюційних фаз наявні також ізометричні включення (до 0,2 мм) кальциту та ксеноморфні — кварцу.

Бритоліт фіксується лише у вигляді дрібних (<10 мкм) і неправильних за формою включень. Дрібніші включення бритоліту (~2 мкм) іноді відмічено в асоціації з черв'якоподібними включеннями кварцу. Виявити певні законо-

мірності у розташуванні таких включень в апатитовій матриці під час мікрозондових досліджень не вдалося. У різних ділянках навіть одного зерна апатиту можуть спостерігатися різні за розташуванням, розміром та формою включення цих мінералів (рис. 1, *e*, *g*). Рідше серед таких неоднорідних за структурою зерен апатиту наявні ділянки без ексолюційних включень із однорідною будовою (рис. 1, *h*). Для більших (50—150 мкм) включень ексолюційних мінералів властиві переважно неправильно-ізометричні форми, рідше спостерігаються прожилкоподібні, неправильно-видовжені включення, ступінь ідіоморфізму яких зростає зі зменшенням їх розміру. В окремих частинах кристалів апатиту відносно великі включення відсутні, проте спостерігається багато значно дрібніших (<15 мкм) включень, представлених бастнезитом, що мають (дещо умовно) більш закономірне розташування в апатитовій матриці (рис. 1, *f*). Окрім такої неоднорідності за розміром включень варіює і хімічний склад бастнезиту. Як виявилося, у кристаликах останнього із різних зерен апатиту (як в одному, так і в різних зразках рингітів) змінюється вміст SiO_2 (0,63—1,60 %), P_2O_5 (0,13—4,86), SrO (0,11—0,54), ThO_2 (0,06—0,43) і F (2,29—3,71 %). Цікавим є також те, що внут-

Таблиця 3. **Аналізи TR-апатиту (ваг. %) і ексолюційних включень із рингітів**
Table 3. **Analyses of TR-apatite (wt. %) and exsolution inclusions from ringites**

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO_2	3,29	2,02	2,30	1,52	3,79	1,38	3,55	2,94	—	0,63	0,82	0,41	0,89	4,33	89,69
Al_2O_3	—	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	—	—	0,03	0,03	0,04	0,06	0,36	—
FeO	0,17	0,13	0,10	—	0,01	0,10	—	0,09	—	0,44	0,39	2,22	0,94	20,22	10,31
MgO	0,01	—	—	0,03	—	—	—	—	—	0,04	0,10	0,10	0,10	0,96	—
MnO	0,04	0,04	—	0,03	0,01	0,03	0,05	0,01	—	—	—	—	—	0,05	—
CaO	47,76	49,94	48,88	50,93	45,17	49,44	47,04	47,44	51,63	1,56	1,44	1,55	2,87	2,46	—
SrO	0,99	1,05	1,31	1,51	3,65	3,99	1,50	1,26	—	0,54	0,45	0,03	0,11	0,40	—
Na_2O	—	—	0,08	0,02	—	—	0,08	0,01	—	—	—	—	—	—	—
P_2O_5	36,99	37,93	37,03	38,73	33,75	38,16	35,19	34,59	45,67	4,33	4,86	0,15	0,13	13,67	—
F	3,35	3,55	3,51	3,64	3,04	3,49	3,23	3,52	—	2,33	2,29	3,11	3,61	1,07	—
ZrO_2	—	—	0,14	0,11	0,12	0,07	0,09	0,12	—	0,02	—	0,04	0,05	0,10	—
ThO_2	0,04	0,06	—	—	—	0,04	0,03	—	—	—	0,06	0,33	0,43	1,02	—
Y_2O_3	0,07	0,07	0,02	0,09	0,06	0,03	0,12	0,18	—	0,44	0,26	0,32	0,45	0,23	—
La_2O_3	2,36	1,66	1,99	1,33	3,05	1,22	2,81	2,61	—	22,42	20,72	18,76	26,86	12,17	—
Ce_2O_3	4,49	2,37	3,27	1,87	5,44	2,02	4,60	4,85	2,70	33,01	34,39	34,85	24,21	21,14	—
Pr_2O_3	0,50	0,30	0,35	0,11	0,24	0,14	0,42	0,46	—	1,62	1,75	3,22	3,45	1,89	—
Nd_2O_3	1,41	0,84	1,21	0,76	1,88	0,69	1,65	1,69	—	9,08	9,62	11,18	13,30	6,21	—
Sm_2O_3	0,11	0,08	0,09	0,02	0,13	0,02	0,18	0,26	—	1,04	0,80	0,93	1,20	0,54	—
Eu_2O_3	0,20	0,15	—	0,06	0,13	0,02	0,14	0,14	—	0,95	1,03	1,14	1,15	0,51	—
Gd_2O_3	0,01	0,07	0,01	0,08	0,17	0,01	—	—	—	—	0,08	—	—	—	—
Tb_2O_3	0,09	0,01	—	0,03	0,06	0,06	—	0,01	—	—	—	—	—	—	—
Dy_2O_3	—	0,07	0,04	—	—	—	0,01	—	—	—	—	—	—	—	—
Ho_2O_3	—	—	0,05	0,10	—	—	0,04	0,06	—	0,24	—	—	0,26	—	—
Er_2O_3	—	—	—	—	—	—	0,01	0,01	—	—	—	—	—	—	—
Yb_2O_3	0,28	—	—	—	0,11	—	—	0,04	—	0,06	0,04	0,20	0,01	0,01	—
TR_2O_3	9,44	5,56	7,00	4,35	11,19	4,19	9,86	10,13	2,70	68,42	68,43	70,28	70,44	42,47	—
Сума	102,15	100,37	100,37	100,96	100,81	100,94	100,77	100,29	100,00	78,78	79,12	78,57	80,08	87,33	100,00

П р и м і т к а. *Аналізи*: 1—8, 10—14 — мікрозондові; 9, 15—19 — сканувальний мікроскоп. 1, 3, 5, 7 — збагачені TR і збіднені на TR і Si ділянки (темно-сірі); 8 — включення апатиту у бастнезиті; 9 — однорідне за структурою зерно апатиту; неоднорідні за забарвленням і відтінками ділянки в неоднорідних включеннях бастнезиту; 19 — включення бритоліту; стронціаніту в кальциті; 23 — ортит, що утворюється на контакті кальциту і польового шпату (рис. 1, *h*).

N o t e. A*nalyses*: 1—8, 10—14 — microprobe; 9, 15—19 — scanned microprobe. 1, 3, 5, 7 — enriched in TR and Si (light gray) (dark gray) parts; 8 — apatite inclusions in bastnaesite; 9 — homogeneous texture of apatite grain; 10—12 — exsolution bastnaesite inhomogeneous bastnaesite inclusions; 19 — britholite inclusion; 20 — monazite (?); 21 — calcite of ringite; 22 — strontianite between calcite and feldspar (Fig. 1, *h*).

рішня будова таких включень бастнезиту часто є гетерогенною і характеризується наявністю неоднорідних за забарвленням і неправильних за формою ділянок (рис. 3). Можливо, вони є зростаннями або ксеноморфними виділеннями чи сегрегаціями декількох мінералів, які, очевидно, складаються із суміші дрібних (<1 мкм) агрегатів гематиту, кварцу, бастнезиту та апатиту (табл. 3, ан. 13—17). Тонка (близько 1 мкм) облямівка гематиту може утворюватися і на границі таких тонкозернистих агрегатів бастнезиту. Можливо, що неоднорідна структура включень бастнезиту та облямівки гематиту і зумовлюють характерний

	16	17	18	19	20	21	22	23
	6,85	8,20	2,14	8,68	2,22	0,01	—	31,64
	—	—	—	1,74	—	—	0,01	10,96
	—	66,72	93,11	—	—	0,23	0,09	18,42
	—	3,04	—	3,46	—	0,11	0,02	1,18
	—	—	—	—	—	0,38	0,04	0,48
	81,36	0,91	—	3,61	10,28	55,09	14,41	10,03
	—	—	—	—	—	2,41	40,32	0,18
	—	—	—	—	—	0,01	—	0,02
	7,27	—	4,75	19,12	29,78	0,04	0,03	0,01
	—	—	—	—	—	—	—	0,21
	—	—	—	—	—	—	0,04	0,00
	—	—	—	—	—	—	—	0,01
	—	—	—	—	—	—	—	0,05
	—	—	—	24,52	21,22	—	0,15	11,98
	—	—	—	38,87	36,50	—	0,04	12,38
	—	—	—	—	—	—	—	0,36
	—	—	—	—	—	0,01	—	1,36
	—	—	—	—	—	—	0,02	0,08
	—	—	—	—	—	—	—	0,16
	—	—	—	—	—	0,02	0,03	0,00
	—	—	—	—	—	0,07	0,09	0,00
	—	—	—	—	—	0,14	0,21	0,02
	—	—	—	—	—	—	0,22	0,00
	—	—	—	—	—	—	—	0,00
	—	—	—	—	—	0,06	0,02	0,03
	—	—	—	63,39	—	0,31	0,77	26,37
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	58,60	55,72	99,56

Si ділянки (світло-сірі) неоднорідного апатиту; 2, 4, 6 — 10—12 — ексолюційні включення бастнезиту; 13—18 — 20 — монацит (?); 21 — кальцит рингіту; 22 — включення

parts of inhomogeneous apatite; 2, 4, 6 — depleted in TR and Si inclusion; 13—18 — heterogeneous (by colour) parts in the inclusion in calcite; 23 — orthite that formed on the border

("сургучний") для TR-апатитів колір у зразках. Серед особливостей хімічного складу таких сегрегацій слід відмітити підвищений вміст Si, Fe, P і знижений — F. В окремих таких неоднорідних виділеннях відмічається підвищена концентрація торію (1,02 % ThO_2, можливо, присутній торит?), у той час як в апатиті матриці і ексолюційному бастнезиті його концентрація значно нижча. Іноді в бастнезиті трапляються дрібні включення апатиту, які за складом ідентичні збагаченим TR та Si ділянкам апатитових зерен, а також кварцу та кальциту. Серед включень апатиту не було зафіксовано включень ортиту. Проте в рингітах ортит у вигляді облямівок може утворюватися на контакті кальциту і лужного польового шпату (рис. 1, *h*).

Апатит із бефорситів. На відміну від TR-апатитів із розглянутих вище порід, досліджені TR-апатити із бефорситів мають однорідну будову зерен без видимих ексолюційних виділень новоутворених мінеральних фаз. На даному етапі досліджень вдалося виявити тільки наявність дрібних (<1 мкм) включень (або виділень?) остаточно не діагностованого Sr-TR карбонатного мінералу (проміжного складу карбоцернаїт — анкіліт або анкіліт — ремондит), що має значний вміст TR і Sr та незначний — Na і Ca (табл. 4, ан. 5, 6). Окрім того, у такому апатиті іноді спостерігаються дрібні включення магнетиту (~1 мкм). Анкіліт і карбоцернаїт у карбонатитах Чернігівського масиву також згадано в публікації [11].

Досить відрізняється апатит із бефорситів від апатитів вище розглянутих твейтозитів і рингітів за хімічним складом. Так, за високого вмісту в цих апатитах TR (5,74—7,39 % TR_2O_3) фіксується значно нижча концентрація SiO_2 і вища — Na_2O (1,33—1,75 %). Простежується закономірне зростання концентрації рідкісноземельних елементів і стронцію зі збільшенням в апатиті вмісту Na_2O. Підвищена концентрація стронцію в апатитах із бефорситів, вірогідно, відображає його високу концентрацію у вмісній породі та ультраагпаїтовий її характер (табл. 1). Відомо, що мінералам лужних порід властива споріднена асоціація Sr і Ca, але в мінералах агпаїтових порід зі Sr, окрім Ca, асоціюють також Na і TR (рис. 2).

Обговорення результатів. Апатити з Чернігівського масиву, як і більшості масивів лужних порід і карбонатитів, характеризуються підвищеною концентрацією рідкісноземель-

них елементів [4, 13, 10, 9]. Проте кристалізація TR-апатитів відбувається лише в агпаїтових або ультраагпаїтових породах, до яких належать розглянуті твейтозит-піроксеніти, рингіти і бефорсити.

Як видно з рис. 2, у TR-апатитах Чернігівського масиву проявляються окремо бритолітова та беловітова схеми ізоморфізму, тоді як в апатитах масиву Ілімауссак, окрім цих двох схем ізоморфізму зафіксовано складніший гетерогенний ізоморфізм з суміщенням цих двох схем (з одночасним зростанням концентрації TR, Si і Na) [20, 21]. Подібний але слабо виражений ізоморфізм проявляється і в TR-апатиті Октябрського масиву, де по периферії зерен мінералу з високою концентрацією TR відбувається незначне збільшення вмісту SiO_2 (рис. 3, *a*) та деяке зменшення значення TR_2O_3/Na_2O (рис. 3, *b*). Можливо, в Октябрському масиві будуть виявлені подібні до ілімауссацьких апатити з ще вищими значеннями концентрації Na_2O і TR_2O_3.

Таблиця 4. **Результати мікрозондового аналізу (ваг. %) TR-апатиту із бефорситу**
Table 4. **Microprobe TR-apatite analyses (wt. %) of beforsite**

Компонент	1	2	3	4	5	6
SiO_2	0,30	0,09	0,20	4,46	—	—
Al_2O_3	0,01	—	—	0,01	0,01	0,04
FeO	0,16	0,10	0,18	69,27	—	—
MgO	0,07	0,07	0,03	0,02	—	—
MnO	0,12	0,12	0,09	0,12	—	—
CaO	44,63	44,27	46,70	8,18	9,44	5,25
SrO	4,37	4,31	4,55	1,91	41,91	34,62
Na_2O	1,75	1,72	1,33	0,28	1,75	1,56
P_2O_5	39,79	39,70	40,19	7,37	1,44	0,21
F	2,85	2,74	3,20	0,18	0,14	—
ZrO_2	0,09	0,28	0,16	0,06	0,01	0,04
ThO_2	0,02	—	—	—	—	—
Y_2O_3	0,07	—	—	—	—	—
La_2O_3	1,40	1,38	1,10	0,10	2,54	5,90
Ce_2O_3	3,71	3,40	3,01	0,60	7,68	13,23
Pr_2O_3	0,43	0,33	0,21	0,08	0,87	1,26
Nd_2O_3	1,61	1,42	1,09	0,24	3,47	4,36
Sm_2O_3	0,08	0,11	0,09	—	0,14	0,12
Eu_2O_3	0,16	0,08	0,17	0,11	0,20	0,37
Gd_2O_3	—	0,03	—	0,01	—	—
Tb_2O_3	—	—	—	—	—	—
Dy_2O_3	—	—	—	—	—	—
Ho_2O_3	—	—	0,07	—	—	—
Er_2O_3	—	—	—	—	0,01	0,01
Yb_2O_3	—	0,08	—	0,03	—	—
TR_2O_3	7,39	6,83	5,75	1,16	14,91	25,25
Сума	101,62	100,24	102,35	93,01	69,60	66,98

Примітка. 1—3 — апатит (матриця); 4 — включення магнетиту; 5, 6 — дрібні включення проміжного складу анкіліт-карбоцернаїт (?).

Note. 1—3 — apatite (matrix); 4 — magnetite inclusion; 5, 6 — fine inclusions of intermediate between ancylite and carbocernaite composition.

Очевидно, що первинний (гомогенний) TR-апатит зберігся лише у бефорситах Чернігівського масиву. Надлишок лугів (особливо натрію), значна концентрація Sr, низька активність кремнекислоти у такому карбонатитовому розплаві сприяли входженню до структури апатиту натрію разом з рідкісноземельними елементами за беловітовою схемою ізоморфізму $Na^+ + TR^{3+} = 2Ca^{2+}$. Подібний механізм ізоморфного заміщення було простежено для апатитів із агпаїтових порід масиву Ілімауссак, Ловозерського і Октябрського масивів (рис. 2). У фонолітах останнього окрім характерних мінералів агпаїтових порід (Na-катаплеїт, серандит, TR-Mn-евдіаліт, хендриксит, кріолит, церит, торіаніт, U-TR-пірохлор) був виявлений зональний (рис. 4) Na-TR-фторапатит (дані В.В. Шаригіна) [16]. Зростання концентрації рідкісноземельних елементів у таких апатитах корелює із пропорційним збільшенням вмісту натрію у напрямку від центру (1,53—1,95 % TR_2O_3, 0,26—0,34 — Na_2O) до периферії (11,86—14,46 % TR_2O_3, 2,04—2,68 — Na_2O) за незначного зростання вмісту кремнезему (0,413—0,98 % SiO_2). Із результатів експериментальних робіт [19] випливає, що збільшення вмісту натрію в апатитах можливе за умов пропорційного зростання його вмісту і в силікатному розплаві.

Детальніше вплив агпаїтності породи на концентрацію TR в апатитах лужних порід УЩ ми розглядали в попередній публікації [7]. Нагадаємо лише, що на прикладі апатитів із порід Чернігівського і Октябрського масивів було прослідковано тенденцію до зростання вмісту TR у мінералі зі зростанням агпаїтності вмісної породи. Ще одним чинником, що може істотно впливати на кристалізацію TR-апатитів у карбонатитах, є хімічний склад магматичного розплаву, а саме концентрація кремнію, кальцію та фосфору. За даними експериментальних досліджень з визначення коефіцієнта розподілу TR між апатитом і карбонатитовим розплавом ($D_{TR}^{Ap/Carbon}$), просте-

жено закономірність до різкого зростання $D_{TR}^{Ap/Carbon}$ із пониженням концентрації фосфору [18]. Відомо, що бефорсити Чернігівського масиву відрізняються за вмістом P_2O_5 (0,03—10,93 %) [10]. Проте TR-апатити виявлені нами саме у різновидах із низьким вмістом фосфору (табл. 1), що узгоджується зі згаданими експериментальними даними. У розплавах, більш насичених SiO_2, з яких формувалися рингіти і твейтозити (твейтозит-піроксеніти) рідкісноземельні елементи ізоморфно входять до структури апатиту за британолітовою схемою $Si^{4+} + TR^{3+} = Ca^{2+} + P^{5+}$, що, очевидно, викликано високим вмістом кремнезему у них [10]. Концентрація стронцію в таких апатитах не корелює з вмістом SiO_2, Na_2O та TR_2O_3 і, вірогідніше, залежить, як згадано вище, від агпаїтності вмісних порід [7].

У силікатних розплавах $D_{TR}^{ap/melt}$ залежить від вмісту кремнію (зі зменшенням його вмісту у породі істотно понижується і $D_{TR}^{ap/melt}$), а $D_{Sr}^{ap/melt}$ — від вмісту кальцію у породі (зменшення концентрації CaO зумовлює зростання $D_{Sr}^{ap/melt}$) [19]. Очевидно, ще вищі значення концентрації TR слід очікувати в маріуполітах Октябрського масиву, які характеризуються вищою (за низького вмісту кальцію) концентрацією SiO_2. Частково це підтверджено результатами мікрозондового дослідження апатиту (включення у британоліті) із маріуполітів цього масиву [12]. Проте в зональному Na-TR-фторапатиті Октябрського масиву концентрація SrO є відносно невисокою (0,12—0,43 %) за порівняно низького вмісту кальцію у фонолітах (0,84—0,97 % CaO). Можливо, в даному випадку апатит Октябрського масиву відображає геохімічні характеристики фонолітів масиву, що, як одні із пізніх диференціатів характеризуються надзвичайно низькою концентрацією Ba і Sr. Не виключено, що зональний апатит у фонолітах утворився в процесі доростання ксеногенного апатитового зерна, оскільки первинний апатит для фонолітів та маріуполітів цього масиву не відмічено нами чи попередніми дослідниками.

Неоднорідна структура та значна кількість ексолюційних включень новоутворених мінералів суттєво відрізняє TR-апатити із твейтозит-піроксенітів і рингітів від TR-апатитів із бефорситів Чернігівського масиву. Такі особливості будови TR-апатитів, на наш погляд, пов'язані як з гетерогенною природою твейтозит-піроксенітів і рингітів, так і з різними умовами кристалізації апатитів у них.

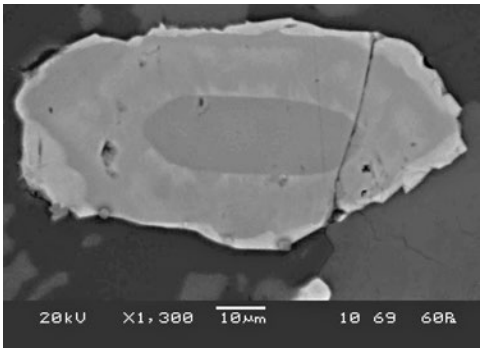

Рис. 4. Зональний кристал апатиту із агпаїтових фонолітів Октябрського масиву
Fig. 4. Zoned apatite grain of agpaitic phonolites from Oktyabrsky massif

У попередніх публікаціях утворення таких порід розглядалося як результат змішуваності різних за складом порцій магматичного розплаву: сієнітової та твейтозитової магми — для твейтозит-піроксенітів або карбонатитового та лужно-силікатного розплаву — для рингітів [10]. Очевидно, що змішування (або асиміляція) контрастних за складом магматичних розплавів обумовлювало досить різку зміну фізико-хімічних параметрів системи. Так, у мобільному карбонатитовому розплаві, що, очевидно, був первинним для рингітів Чернігівського масиву і вкорінювався в силікатні породи (сієніт-твейтозити), відбувалася асиміляція останніми. У результаті в первинному карбонатитовому розплаві різко зростає концентрація SiO_2 і фемічних компонентів, понижується — лугів та летких компонентів (CO_2, F). Можливо, що останні відігравали ключову роль, оскільки мінеральний склад (відсутність амфіболу і біотиту) рингітів вказує на їх кристалізацію за досить "сухих" умов. Різка втрата летких компонентів, можливо, відбувалася через їх інфільтрацію у вмісні породи, спричинила різке зменшення парціального тиску флюїдної фази і, як наслідок, зростання температури кристалізації розплаву. На важливу роль летких аніонів (F, Cl) під час розподілу TR між апатитом і магматичним розплавом (окрім хімічного складу розплаву) вказано у роботі [17], де зазначено, що леткі компоненти у структурі апатиту визначають стехіометричні умови заміщення кальцію рідкісноземельними елементами.

Одним із доказів таких процесів змішування розплавів є неправильно-зональна бу-

дова TR-апатитів у цих породах, що, на нашу думку, є наслідком нерівноважних умов кристалізації з гетерогенної (розплав/флюїд) магматичної системи. Неоднорідна структура апатитової матриці також є доказом незавершеності процесу ексолюційного розпаду, чому, можливо, сприяло швидке охолодження (невелика потужність дайкоподібних тіл рингітів і твейтозит-піроксенітів) в результаті наведених вище причин. На користь такого припущення свідчить і неоднорідна будова ексолюційних включень бастнезиту, який у процесі зміни умов кристалізації також частково змінюється з утворенням нових мінеральних фаз, збагачених на Si, P і Ca.

За умов різкої зміни фізико-хімічних параметрів магматичної системи (зміна парціального тиску летких компонентів, пониження концентрації та міграція лугів, зростання активності кремнекислоти та ін.) первинний TR-апатит стає метастабільним мінералом, що і обумовлює його ексолюційний розпад. Очевидно, в розглянутому Si-TR-апатиті вміст TR_2O_3 і SiO_2 досягав 10—13 і 3—5 % відповідно, про це можуть свідчити "світлі" ділянки апатиту, збагачені цими елементами (табл. 2, 3), та результати валового хімічного аналізу цього мінералу [9, 10].

Можна припустити, що на перших стадіях відбувався розпад твердих розчинів з утворенням ізоструктурних фаз апатиту (з ділянками різного вмісту TR_2O_3 і SiO_2) і бритоліту. Далі бритоліт як нестійкий мінерал заміщувався бастнезитом, монацитом і кварцом. Такі перетворення можна назвати субсольвусними (як це має місце у процесі заміщення ульвошпінелі ільменітом у титаномагнетиті).

Отримані дані дають підстави вважати, що в лужних породах і карбонатитах України існують апатити зі значно вищою, ніж у досліджених, концентрацією TR_2O_3, SiO_2, Na_2O і SrO, подібні до таких у масиві Ілімауссак, які можуть характеризуватись і складнішими схемами ізоморфізму. Перспективними для таких знахідок можуть бути агпаїтові породи таких масивів, як Октябрський, Покрово-Киріївський та Малотерсянський.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Азовское* редкометальное месторождение Приазовского мегаблока Украинского щита / Е.М. Шеремет, В.С. Мельников, С.Н. Стрекозов и др. — Донецк : Ноулидж, 2012.
2. *Апатиты*. — М. : Наука, 1968. — 416 с.
3. *Буссен И.В., Сахаров А.С.* Петрология Ловозерского щелочного массива. — Л. : Наука, 1972. — 296 с.
4. *Вилькович Р.В., Пожарская Л.К.* Редкие земли в кальцитах и апатитах карбонатитов Черниговской зоны // Геохимия. — 1982. — № 4. — С. 511—518.
5. *Воробьев Е.И.* Полифазный тип распада апатита // Там же. — 2000. — № 5. — С. 661—664.
6. *Глевасский Е.Б.*, *Кривдик С.Г.* Докембрийский карбонатитовый комплекс Приазовья. — Киев : Наук. думка, 1981. — 227 с.
7. *Дубина О.В., Кривдік С.Г., Самчук А.І. та ін.* Закономірності розподілу REE, Y і Sr в апатитах ендогенних родовищ Українського щита (за даними *ICP-MS*) // Мінерал. журн. — 2012. — **34**, № 2. — С. 80—99.
8. *Иванова Т.Н.* Апатитовые месторождения Хибинских тундр. — М. : Госгеолтехиздат, 1963. — 288 с.
9. *Кривдик С.Г., Легкова Г.В., Егорова Л.Н.* Бритолит как продукт распада в редкоземельном апатите // Минерал. журн. — 1990. — **12**, № 4. — С. 92—99.
10. *Кривдик С.Г., Ткачук В.И.* Петрология щелочных пород Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1990. — 407 с.
11. *Кульчицкая А.А., Литвин А.Л., Егорова Л.Н., Легкова Г.В.* Особенности изоморфизма и распада кальцитового твердого раствора черниговского карбонатитового комплекса (Приазовье) // Минерал. журн. — 1990. — **12**, № 1. — С. 57—62.
12. *Марченко Е.Я., Пожарская Л.К., Нечелюстов Г.Н., Стрекозов С.Н.* Типохимические особенности иттрийсодержащих редкоземельных фосфатов Приазовья (Украинский щит) // Там же. — 1995. — **17**, № 6. — С. 3—13.
13. *Марченко Е.Я., Проскурин Г.П.* РЗМ в апатитах Украинского щита // Мінер. ресурси України. — 1999. — № 4. — С. 26—29.
14. *Мельников В.С., Гречановська О.Є., Груба В.В. та ін.* Гетерогенність бритоліту Азовського родовища (Східне Приазов'я) // Мінерал. журн. — 2007. — **29**, № 3. — С. 14—24.
15. *Хомяков А.П., Шпаченко А.К., Полежаева Л.И.* Мелилитовая и редкоземельно-фосфорная минерализация г. Намуайв (Хибины) // Щелочной магматизм Северо-Восточной части Балтийского щита. — Апатиты, 1990. — С. 106—119.
16. *Шарыгин В.В., Кривдик С.Г., Поспелова Л.Н., Дубина А.В.* Zn-куплетскит и хендриксит в агпаитовых фонолитах Октябрьского массива, Приазовье, Украина // Докл. РАН. — 2009. — **425**, № 6. — С. 810—815.
17. *Fleet M.E., Pan Y.* Site preference of rare earth elements in flourapatite // Amer. Miner. — 1995. — **80**. — P. 329—335.
18. *Klemme S., Dalpe C.* Trace-element partitioning between apatite and carbonatite melt // Ibid. — 2003. — **88**. — P. 636—646.
19. *Prowatke S., Klemme S.* Trace element partitioning between apatite and silicate melt // Geochim. et cosmochim. acta. — 2006. — **70**. — P. 4513—4527.

20. *Ronsbo J.G.* Coupled substitutions involving TRs and Na and Si in apatites in alkaline rocks from the Ilimaussaq intrusion, South Greenland, and the petrological implications // Amer. Miner. — 1989. — **74**. — P. 896—901.
21. *Ronsbo J.G.* Apatite in the Ilimaussaq alkaline complex : occurrence, zonation and composition variations // Lithos. — 2008. — **106**. — P. 71—82.

Надійшла 22.05.2012

А.В. Дубина, С.Г. Кривдик, В.Б. Соболев

ИЗОМОРФИЗМ В TR-АПАТИТАХ ЧЕРНИГОВСКОГО КАРБОНАТИТОВОГО МАССИВА

Проанализированы TR-апатиты с определением содержания Ca, P, Si, Na, Sr, TR и других элементов из твейтозит-пироксенитов, рингитов и бефорситов Черниговского карбонатитового массива. Апатиты исследуемых пород оказались довольно разными. Апатиты твейтозит-пироксенитов и рингитов характеризуются неоднородной структурой апатитовой матрицы. В последней присутствуют участки, обогащенные и обедненные TR и Si. Изоморфное вхождение TR вместе с Si в структуру таких апатитов происходит по бритолитовой схеме. Кроме того, в этих апатитах присутствуют многочисленные включения новообразованных минералов, возникшие в результате эксолюционного распада первичных TR-апатитов. Такие включения эксолюционных минералов чаще представлены бритолитом и бастнезитом. TR-апатит из бефорситов отличается гомогенным строением зерен и повышенной концентрацией TR, Na и Sr. Для таких апатитов характерна беловитовая схема изоморфизма. Выявленные различия в строении TR-апатитов из упомянутых пород и значения концентрации в них элементов-примесей объясняются разным химическим составом и физико-химическими условиями кристаллизации вмещающих пород.

O.V. Dubyna, S.G. Kryvdik, V.B. Sobolev

ISOMORPHISM IN TR-APATITES OF CHERNIGIVKA CARBONATITIC MASSIF

Apatite is present both accessory and rock-forming mineral in all types of alkaline silicate rocks and carbonatites of Chernigivka massif (Azov area). As in most of alkaline ultrabasic and carbonatitic massifs, apatites of Chernigivka have increased content of TR (0.85—3.41 % TR_2O_3) and Sr (0.18—4.6 % SrO). In different types of rocks the concentration of these elements rises together with increasing SiO_2 content in apatite (tveitasite, ringite) or Na_2O (beforsite). The colour of such apatites changes from dark-red to brown because there are exsolution inclusions of cellular, columnar or without any defined forms that were formed during apatite destruction. Collection of these mineral phases can change in different rocks of massif. TR-apatites of tveitasite-pyroxenites, ringites and beforsites of Chernigivka carbonatitic massif were analyzed with definition of Ca, P, Si, Na, Sr, TR contents and other elements. Apatites of these rocks are quite different. So apatites of tveitasite-pyroxenites and ringites are characterized by the unhomogeneous texture of the its matrix. This matrix is presented by apatite that contains isometric and irregular-shaped of neogenic apatite in addition to above mentioned exsolution minerals. The lighter parts of apatite relatively to more dark parts have higher concentration SiO_2 and TR_2O_3. Essential distinction in the other elements (Ca, P, Na, F, Sr) isn't observed. That is isomorphic entering of TR, together with Si, in the apatite structure occurs by britholitic scheme. In addition, numerous inclusions of secondary minerals are present in these apatites that were resulting by exsolution of primary TR-apatite. These inclusions of exsolution minerals are often presented by britholite and bastnaesite. TR-apatite of beforsites is distinguished homogenous of grain textures and increased, except TR, concentrations of Na and Sr. For these apatites the belovitic scheme of isomorphism is characterized. The difference in the TR-apatite textures of mentioned rocks and concentration of trace elements in them due to different chemical composition and physical-chemical conditions of the host rock crystallizations.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 549.514.81:544.23.022.51:(543.442.2 + 543.429.23)

Е.А. Калиниченко, А.Б. Брик, Л.М. Степанюк, А.М. Калиниченко

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

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ МЕТАМИКТНОГО ЦИРКОНА ПО ДАННЫМ РФА И ЯМР

С использованием методов рентгенофазового анализа и ядерного магнитного резонанса исследованы формы вхождения протонов и кремния и особенности структуры метамиктного (с высоким содержанием U) и кристаллического циркона из гранитов Украинского щита. Показано, что в структуре метамиктного образца (поглощенная доза $D \approx 8 \cdot 10^{18}$ α-распад/г, III стадия метамиктизации) присутствуют кристаллическая и аморфная фазы циркона. Последняя содержит, кроме того, небольшое количество слабоупорядоченной фазы кварца, аморфного гидратированного кремнезема ($Si_{1-x}O_{2-x}(OH)_x$) и, предположительно, аморфного ZrO_2, который при отжиге трансформируется в t-ZrO_2. Структура циркона с низким содержанием U (поглощенная доза $D \approx 2 \cdot 10^{18}$ α-распад/г, I стадия метамиктизации) в основном кристаллическая, с небольшой примесью аморфной фазы циркона. В метамиктном цирконе присутствуют ОН-группы (1,2 мас. % H_2O), преимущественно Si-OH-группы в аморфном гидратированном кремнеземе. В цирконе I стадии метамиктизации таких групп на порядок меньше (0,1 мас. % H_2O). Предполагается, что количество ОН-групп в метамиктной фазе циркона отражает активность воды в магматической и постмагматической истории минерала. Показано, что в метамиктном и кристаллическом цирконе в граничном слое зоны на расстоянии до 2 нм от оси трека ядра отдачи могут формироваться фазы SiO_2 и ZrO_2 вследствие более быстрого понижения температуры, чем в остальной структуре. Показано, что структура метамиктного циркона рекристаллизуется на ≈ 90 % в температурном интервале $T = 600—1000$ °С в течение трех часов и сопровождается частичным перераспределением ОН-групп в структуре, частичной дегидроксилацией аморфной фазы, снижением ее количества, образованием и исчезновением фазы t-ZrO_2.

Введение. Циркон $ZrSiO_4$ — акцессорный минерал магматических, метаморфических и осадочных пород, в незначительном количестве содержащийся в лунных минералах, метеоритах и тектитах. Обычно циркон содержит 5—4000 ppm U и 2—2000 — Th и широко используется в U-Th-Pb датировании геологических объектов [2, 7, 15]. Альфа-распад радиоактивных элементов (в основном U и Th), изоморфно замещающих атомы Zr, обусловливает разрушение кристаллической структуры и переход циркона в метамиктное состояние.

Природу метамиктности циркона длительное время исследуют с применением комплекса физико-химических методов [2—10, 14, 15, 17]. В зависимости от накопленной дозы α-облучения (D) выделяют три стадии разрушения структуры циркона [7]. В слабометамиктном цирконе ($D < 3 \cdot 10^{18}$ α-распад/г — I стадия) преобладают точечные дефекты. При средней метамиктности ($D = (3—8) \cdot 10^{18}$ α-распад/г — II стадия) структура состоит из кристаллических областей с точечными дефектами и треков аморфизованного вещества. В метамиктном цирконе ($D > 8 \cdot 10^{18}$ α-распад/г— III стадия) дальний порядок отсутствует, структура пористая [4, 6, 7, 10, 17]. Полностью метамиктная структура представляет собой наноразмерные блоки кристаллического циркона размером ≈10 нм, ориентированно включенные в аморфный матрикс [6, 7]. Возможно формирование аморфных фаз SiO_2 и ZrO_2 [6].

Разрушение кристаллической структуры при авторадиации обусловлено главным образом смещениями атомов из равновесных положений при столкновениях с массивными

© Е.А. КАЛИНИЧЕНКО, А.Б. БРИК, Л.М. СТЕПАНЮК, А.М. КАЛИНИЧЕНКО, 2012

ядрами отдачи, образующимися при α-распаде радиоактивных ядер [4, 6, 7, 9, 15]. Вдоль трека ядра отдачи формируется аморфная область, окруженная зонами с нарушенной структурой, содержащими точечные дефекты. Перекрывание аморфизированных областей и накопление структурных нарушений приводит к метамиктизации структуры.

В цирконах с разной степенью метамиктизации в зависимости от их состава и геологической истории могут присутствовать молекулы H_2O и/или OH-групп (до ~ 16,0 мас. % воды) [6, 10, 14, 15, 17, 19]. Представления о возможных механизмах вхождения H-содержащих групп в структуру циркона и их роли в метамиктизации и рекристаллизации остаются дискуссионными. Предполагается, что незначительная часть (≤0,1 мас. %) OH-групп захватывается при кристаллизации, большая часть молекул H_2O и/или OH-групп внедряются в процессе или после радиационных разрушений [10, 14, 15, 17].

Для многих образцов циркона характерно зональное строение [6, 7, 10, 14, 15, 17]. В ряде метамиктных цирконов присутствуют микрообласти с малыми аналитическими суммами оксидов элементов (91—98 мас. %) и высоким содержанием актиноидов (особенно U и Th) и катионов M^{2+} (Ca, Fe), что объясняется изменениями в разрушенной структуре в гидротермальных условиях [10, 14, 17]. В метамиктных цирконах с суммой оксидов ≈ 100 мас. % количество катионов M^{2+} и H-содержащих групп незначительное [6, 17].

Нагрев метамиктного циркона при температуре T > 800 °C в течение ~ 1 ч приводит к существенным изменениям и частичному восстановлению структуры: при T = 850—1100 °C формируются фазы ZrO_2 и SiO_2, при T ~ ~ 1120—1500 °C в оксидах происходят фазовые переходы с одновременной рекристаллизацией структуры с образованием гранул размером ≤1 μм [7, 10, 19].

Исследования метамиктных цирконов с помощью метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) позволили установить ряд характерных особенностей структуры метамиктных цирконов, в том числе наличие кристаллических и аморфных областей, большое количество дефектов в кристаллических областях, формирование фаз SiO_2 и ZrO_2 в аморфных областях [2—5, 7—9, 15 и др.]. По данным ЯМР ^{29}Si, метамиктизация циркона происходит при дозе $D_{max} \approx 1 \cdot 10^{19}$ α-распад/г, что соответствует рентгеноструктурным данным [3, 5, 7—9].

Несмотря на большой объем исследований представления о механизмах радиационного поражения структуры циркона, формах воды в цирконе и ее роли в метамиктизации и рекристаллизации остаются дискуссионными [3—10, 14, 15, 17, 19].

Цель данной работы — выяснение особенностей состава и структуры метамиктных цирконов из магматических пород Украинского щита (УЩ), форм вхождения H-содержащих групп и кремния в исследованные образцы и возможной роли таких групп в процессе метамиктизации.

Объекты и методы исследования. Был исследован циркон из чаусовского гранита Среднего Побужья (обр. 1, коричневая окраска, высокое содержание U) и габбро-монцонита Новоукраинского массива (обр. 2, светло-коричневая окраска, содержание U существенно меньше). Возраст циркона обеих проб 2,04 млрд лет. Поверхность граней отдельных кристаллов обр. 1 сильно трещиноватая. С помощью микрозонда обнаружено зональное строение зерен, усложненное трещиноватостью. Зональность, вероятно, "магматическая", представляет собой чередование концентрических зон, различающихся по содержанию примесей, в основном Fe и Ca (табл. 1).

Образец 1 последовательно прогревали в интервале T = 150—1000 °C в течение 1 ч, после чего проводили его исследование.

В качестве основных методов исследования использовали РФА (рентгенофазовый анализ) и ЯМР высокого разрешения (*MAS* ЯМР) на ядрах ^{1}H и ^{29}Si. Дифрактограммы и спектры ЯМР регистрировали при комнатной температуре. Дифрактограммы регистрировали на дифрактометре ДРОН-4-07 в излучении Cu-Kα линии анода с Ni-фильтром в отраженном пучке при геометрии съемки по Брэггу-Брентано в угловом интервале 10—80° с шагом 0,05. Спектры ЯМР регистрировали на импульсном спектрометре с Фурье преобразованием *AVANCE*-400 (*Bruker*). Частота вращения образцов 5 кГц. ЯМР ^{29}Si, время задержки между импульсами 60 с. Химические сдвиги δ измеряли в миллионных долях (м. д. (ppm)) относительно тетраметилсилана (ТМС).

Экспериментальные результаты и их обсуждение. *Данные РФА.* На рис. 1 приведены дифрактограммы обр. 1, исходного и после отжи-

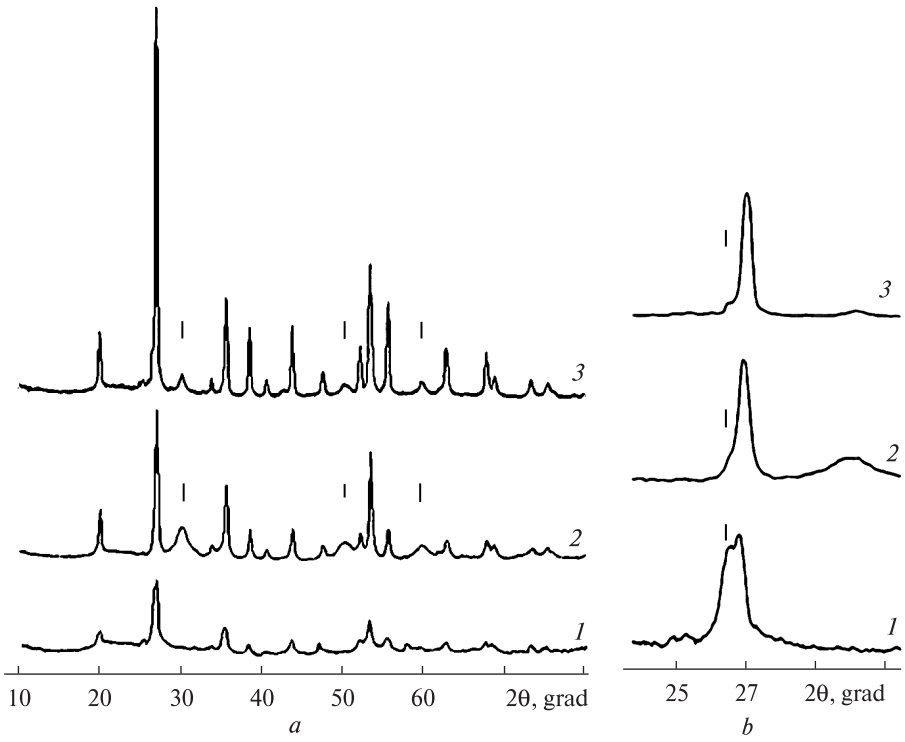

Рис. 1. Дифрактограммы обр. 1: исходного (*1*) и после отжига при температуре T = 900 (*2*) и 1000 °С (*3*) в диапазоне 2θ = 10—80° (*a*), 25—30°, в разном масштабе (*b*). Указано положение рефлексов *t*-ZrO_2 (*a*) и SiO_2 (*b*)

Fig. 1. Diffractogramms of sample 1: origin (*1*) and after annealing at temperature T = 900 (*2*) and 1000 °C (*3*) in the range 2θ = 10—80 grad (*a*), 25—30 grad, in the different scales (*b*). The peaks of *t*-ZrO_2 (*a*) and SiO_2 (*b*) are marked

га при T = 900 и 1000 °С. Указаны рефлексы тетрагонального (*t*) ZrO_2 (рис. 1, *a*) и кристаллического кварца (рис. 1, *b*), остальные рефлексы соответствуют кристаллическому циркону. Фазовый состав исследованного обр. 1 приведен в табл. 2.

Необходимо отметить, что дифракционные пики не расщепляются несмотря на видимую зональность обр. 1, хотя рядом с более узкими пиками отчетливо проявляются диффузные дифракционные полосы. Это соответствует данным РФА для метамиктных цирконов [7]. Все рефлексы дифрактограммы исходного образца уширены, что указывает на наличие блоков кристаллов $ZrSiO_4$ низкой кристалличности в объеме аморфной фазы (широкий фоновый рефлекс в диапазоне 2θ = 20—40° [7]). Отчетливо проявляется рефлекс от кварца низкой кристаллличности.

Таблица 1. **Химический состав обр. 1 из гранита УЩ, мас. %**
Table 1. **The chemical analysis of sample 1 from the Ukrainian Shield, mas. %**

Зона	SiO_2	Al_2O_3	CaO	FeO	PbO	HfO_2	ZrO_2	UO_2	Общее количество
Светлая	31,73	0	0,01	0,02	0,32	2,08	64,55	0,53	99,24
Темная	27,78	0	1,74	1,62	0,13	1,98	56,86	0,59	90,70
Светлая	31,31	0	0	0,01	0,30	2,28	65,75	0,16	99,81
	32,08	0	0,01	0	0,13	2,08	62,73	0,4	97,43
	32,33	0	0,01	0,02	0,27	2,34	60,80	0,31	96,08
Темная	28,50	0	1,78	2,01	0,08	1,95	54,88	0,44	89,64
Светлая	32,85	0	0,01	0	0,35	2,24	63,79	0,14	99,38
Темная	28,48	0	2,33	2,76	0,09	1,87	52,54	1,07	89,14
Светлая	32,11	0	0,01	0,04	0,67	2,28	63,05	1,0	99,16
Темная	27,57	0,17	2,29	2,48	0,19	1,73	52,27	0,94	87,64
Светлая	32,52	0	0,01	0,01	0,22	2,18	62,86	0,17	97,97
	32,27	0	0	0	0,19	2,49	63,19	0,2	98,34
	33,28	0	0,02	0,02	0,21	2,27	63,18	0,02	99,00

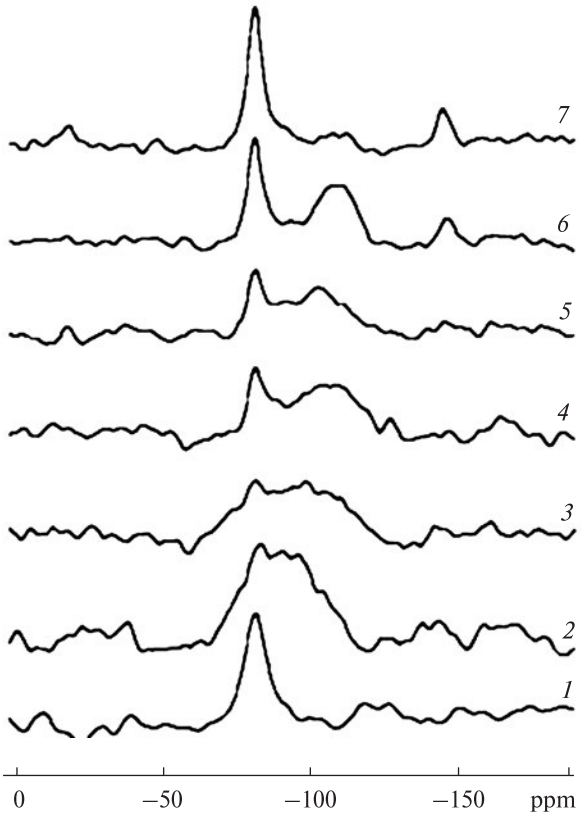

Рис. 2. Спектры *MAS* ЯМР ^{29}Si исходного обр. 2 (*1*) и обр. 1: исходного (*2*) и после отжига при $T = 600$ (*3*), 700 (*4*), 800 (*5*), 900 (*6*) и 1000 (*7*) °С. Символами отмечены вращательные сателлиты

Fig. 2. ^{29}Si MAS NMR spectra of origin sample 2 (*1*) and of sample 1: origin (*2*) and after annealing at $T = 600$ (*3*), 700 (*4*), 800 (*5*), 900 (*6*) and 1000 (*7*) °C. The spinning satellites are marked by asterisks

В процессе прогрева при $T = 900$ и 1000 °С интенсивность рефлексов от кварца и аморфной фазы снижается, кристаллического циркона — возрастает. После прогрева при $T = 900$ °С появляются рефлексы от t-ZrO_2 слабой кристалличности, интенсивность которых заметно снижается после прогрева при $T = 1000$ °С. Следует отметить, что по данным РФА, в обр. 1 нет включений моноклинного ZrO_2, иногда присутствующих в цирконе [7].

В спектре MAS ЯМР ^{29}Si исходного обр. 2 присутствует одна узкая компонента на $\delta = -81{,}0$ м. д. (рис. 2), что указывает на поглощенную дозу α-излучения $D \approx 2 \cdot 10^{18}$ α-распад/г [7, 9]. Спектр исходного обр. 1 состоит из двух, узкой и широкой, слабо разрешенных компонент на $\delta_1 = -81{,}0$ и $\delta_2 \approx -90$ м. д. соответственно, с соотношением значений интенсивности $I_1 : I_2 \approx 0{,}1 : 1$. Форма сигнала характерна для циркона с поглощенной дозой

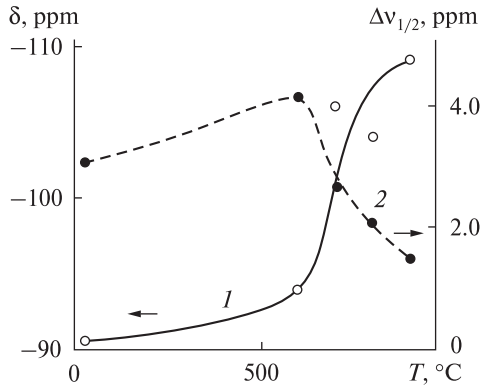

Рис. 3. Химический сдвиг δ (*1*) и ширина на половине высоты $\Delta\nu_{1/2}$ (*2*) сигнала *MAS* ЯМР ^{29}Si, обусловленного ядрами ^{29}Si в аморфной фазе обр. 1, в зависимости от температуры прогрева

Fig. 3. The chemical shift δ (*1*) and the line width at half-height $\Delta\nu_{1/2}$ (*2*) of the ^{29}Si MAS NMR signal due to ^{29}Si nuclei in amorphous phase of sample 1 versus annealing temperature

$D \approx 7{,}5 \cdot 10^{18}$ α-распад/г [7]. Компоненты спектра обусловлены ядрами ^{29}Si в кристаллической и аморфной структуре циркона соответственно [3, 5, 7—9]. После прогрева при $T = 600$ °С линия на δ_2 уширяется, после дальнейшего прогрева — сужается (практически линейно с ростом температуры) и смещается в низкочастотную область (рис. 3). В ходе прогрева при $T \geq 600$ °С интенсивность компоненты на δ_1 растет, на δ_2 — снижается (рис. 4). После отжига при $T = 1000$ °С интенсивность узкой компоненты заметно возрастает, компонента из двух составляющих на −108 и ≈ −111 м. д. малоинтенсивна (рис. 2, *7*).

Спектры MAS ЯМР ^{1}H исходных образцов заметно различаются (рис. 5). Спектр обр. 1 представлен широкой (значительно более ин-

Таблица 2. **Фазовый состав и интенсивность дифракционных рефлексов обр. 1 из гранита УЩ**
Table 2. **The phase composition and the X-ray peak intensities of sample 1 from the Ukrainian Shield**

T, °С	Фаза	Рефлекс	
		2θ, grad	Интенсивность, I, с$^{-1}$
Исх.	$ZrSiO_4$	26,75	3426
	SiO_2	26,55	3177
900	$ZrSiO_4$	26,85	27
	SiO_2	26,55	26,55
	t-ZrO_2	29,95	30,15
1000	$ZrSiO_4$	27	15548
	SiO_2	26,55	2303
	t-ZrO_2	30,15	1480

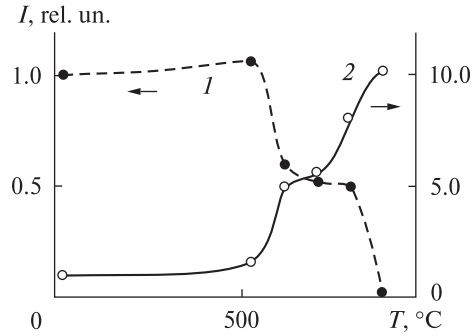

Рис. 4. Рис. 4. Относительные интенсивности линий в спектре *MAS* ЯМР ^{29}Si обр. 1, обусловленные ядрами ^{29}Si в аморфной (*1*) и кристаллической (*2*) структуре циркона, в зависимости от температуры прогрева

Fig. 4. The relative intensities of lines in ^{29}Si MAS NMR spectra of sample 1, due to ^{29}Si nuclei in amorphous (*1*) and crystalline (*2*) zircon structure versus annealing temperature

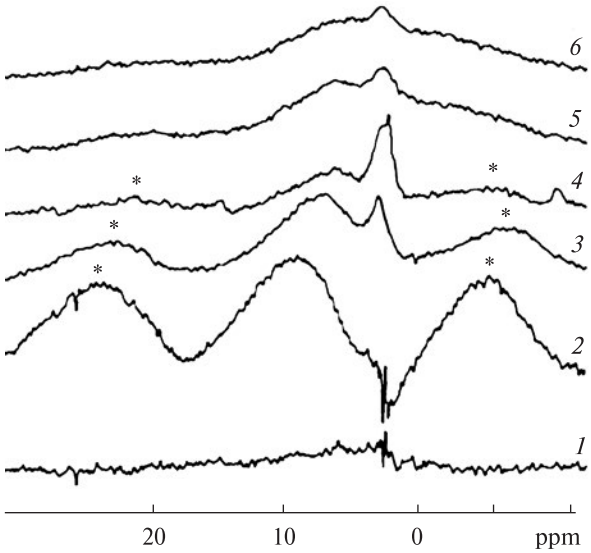

Рис. 5. Спектры *MAS* ЯМР ^{1}H исходного обр. 2 (*1*) и обр. 1: исходного (*2*) и после отжига при T = 500 (*3*), 600 (*4*), 700 (*5*) и 800 (*6*) °С. Символами отмечены вращательные сателлиты

Fig. 5. ^{1}H MAS NMR spectra of origin sample 2 (*1*) and sample 1: origin (*2*) and after annealing at T = 500 (*3*), 600 (*4*), 700 (*5*) and 800 (*6*) °C. The spinning satellites are marked by asterisks

тенсивной) и узкой линиями на δ_1 = 9,0 и δ_2 = = 2,5 м. д., обусловленными протонами ОН-групп в аморфной и кристаллической структуре циркона соответственно [3]. Эти компоненты присутствуют и в спектре обр. 2, однако интенсивность широкой компоненты низкая. Это соответствует тому, что ОН-группы являются основной формой Н-содержащих групп в метамиктном цирконе, по данным

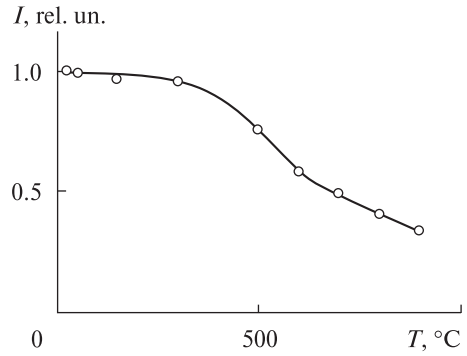

Рис. 6. Зависимость относительной интенсивности сигнала ЯМР ^{1}H обр. 1 от температуры прогрева

Fig. 6. The relative intensity of ^{1}H NMR signal of sample 1 versus annealing temperature

инфракрасной спектроскопии (ИКС) [10, 14, 17, 19].

Исходя из интенсивности сигналов в стационарных спектрах ЯМР ^{1}H, количество ОН-групп в обр. 1, 2 составляет 1,2 и 0,1 мас. % H_2O соответственно. В качестве эталона использовали природный тальк.

После прогрева обр. 1 при T = 200—300 °С интенсивность сигнала немного снижается, при 500 °С — форма и интенсивность компонент заметно меняются, при 600 °С — в узкой компоненте проявляются две составляющие (рис. 5, 6). В результате увеличения температуры прогрева широкая компонента смещается в низкочастотную область при снижении ее интенсивности. В интервале T = 500—700 °С снижается интенсивность широкой компоненты, при T = 700—900 — интенсивности обеих компоненты.

Распределение температуры в окрестности трека ядра отдачи. В образцах метамиктного циркона предполагается формирование аморфных фаз ZrO_2 и SiO_2, фазы кварца [3, 6, 7]. Предположительно, нанофазы составляющих оксидов могут формироваться при высоких значениях локальной температуры, возникающих во время прохождения ядер отдачи. Распределение температуры твердого тела в окрестности трека частицы имеет следующий вид [2]:

$$T(r, t) = T_0 + \frac{Q}{4\pi C\rho} \cdot \frac{1}{K_T t} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{4K_T t}\right),$$

где T — температура на расстоянии r от оси трека через время t после прохождения частицы, T_0 — начальная температура твердого тела, Q — энергия, высвобождающаяся на единицу

длины трека, C — теплоемкость, ρ — плотность, $K_T = \kappa/C\rho$ — коэффициент температуропроводности, κ — коэффициент теплопроводности.

Чтобы установить, могло ли происходить образование нанофаз составляющих оксидов, было определено распределение температуры в окрестности трека ядра отдачи *Th* с энергией E_0 = 78 кэВ и плотностью энергии разрушения Q = 3,7 кэВ/нм [7] в кристаллическом и метамиктном цирконе.

Значение Q соответствует длине трека, на которой наблюдается основное количество структурных нарушений: $l_0 \approx 21$ нм [7]. Полученное распределение значений $T(r, t)$ в окрестности трека ядра отдачи в метамиктном цирконе с учетом теплоемкости [16] и теплопроводности [18] циркона при T = 298 K приведены на рис. 7. В кристаллическом цирконе температура немного ниже (рис. 7, затемненные символы).

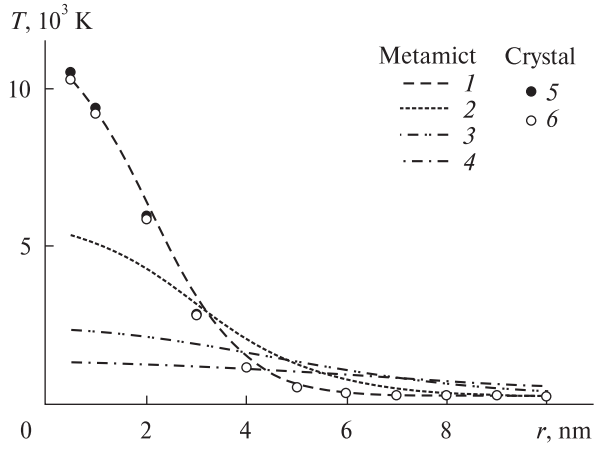

Рис. 7. Распределение температуры $T(r, t)$ в структуре метамиктного циркона в зависимости от расстояния r от оси трека через t = 1 (*1*), 2 (*2*), 5 (*3*) и 10 (*4*) пс после прохождения ядра отдачи *Th* с E_0 = 78 кэВ. Приведено распределение $T(r, t = 1$ пс) в структуре кристаллического циркона после прохождения ядра отдачи *Th* с E_0 = 78 (*5*) и 20 (*6*) кэВ

Fig. 7. The temperature distribution $T(r, t)$ in metamict zircon structure as a function of distance r from a path axis of 78 keV *Th*-recoil in t = 1 (*1*), 2 (*2*), 5 (*3*) and 10 (*4*) pc. The distributions $T(r, t = 1$ pc) in crystalline zircon structure for 78 (*5*) and 20 (*6*) keV

Обсуждение результатов. Исходя из полученных данных РФА и ЯМР, в структуре исследованных образцов присутствуют дефектная кристаллическая и аморфная фазы циркона при существенно различающемся их соотношении.

Следует отметить зональность обр. 1 при повышенном содержании U, Ca и Fe, пониженном — Zr, Si, Hf, Pb и малой сумме оксидов в темных зонах и отсутствии замещений Ca и Fe в светлых зонах при достаточно высоком содержании U в некоторых из них (табл. 1). Такое строение отражает и условия локального баланса при кристаллизации в геологическом окружении и дальнейшие изменения в постмагматических процессах в гидротермальных условиях структуры, значительно разрушенной вследствие авторадиации [6, 10, 17]. Вероятнее всего, темные зоны имеют структуру разной степени аморфности с заметным количеством воды, светлые зоны — дефектную кристаллическую с незначительным количеством H-содержащих групп, микрофазы SiO_2 и ZrO_2 возможны во всех зонах.

Относительное количество кристаллической фазы в исходном обр. 1 по данным РФА можно оценить в 20—25 %, предполагая, что в ходе отжига при T = 1000 °C (табл. 2; рис. 1, *а*) структура метамиктного циркона в основном рекристаллизуется [6, 7]. Приблизительно такое соотношение количества слабокристаллической и аморфной фаз в исходном обр. 1 и по данным ЯМР ^{29}Si (рис. 2, *2*). Данные РФА и ЯМР ^{29}Si соответствуют поглощенной дозе α-излучения $D \approx (7 - 8) \cdot 10^{18}$ α-распад/г [7].

Фазовый состав метамиктной фазы исследованных образцов однозначно не определен. По данным РФА и ЯМР, метамиктная фаза в обр. 1 в основном состоит из аморфного циркона. По-видимому, присутствуют и полимеризованные SiO_4-тетраэдры, на что указывает наличие фазы кварца.

Параметры сигнала ЯМР ^{29}Si (рис. 2) в исходном обр. 1 ($\delta = -90$, $\Delta\nu_{1/2}$ = 40 м. д.) характерны для ядер ^{29}Si в аморфной фазе метамиктного циркона, ширина сигнала обусловлена наличием разных структурных конфигураций атомов Si в такой структуре [3, 5, 7—9]. В результате отжига при T > 600 °C линия ЯМР ^{29}Si смещается в низкочастотную область (рис. 2), что указывает на конденсацию SiO_4-тетраэдров с разным количеством других атомов в ближайшем окружении ядер ^{29}Si [7] и трансформацию пространственных конфигураций кремния [12, 13].

Рост интенсивности узкой компоненты и снижение широкой в спектре ЯМР ^{29}Si после отжига при T = 700 °C (рис. 4) указывают на начало рекристаллизации циркона. Однако отжиг при T = 800 °C не приводит к заметному

изменению интенсивности компонент (рис. 4). По-видимому, изменения в кристаллической фазе циркона при такой температуре в основном способствуют повышению упорядоченности структуры.

После отжига при T = 700—800 °С параметры широкой компоненты приближаются к таковым для конфигурации Q^3 в аморфном силикагеле (–103 и 17 м. д. соответственно [11]). Одинаковое соотношение значений интенсивности узкой линии и компоненты на –103 м. д. при такой температуре (рис. 2) и повышение интенсивности узкой линии (рис. 4) указывают на возрастание количества атомов Si в конфигурации Q^3 после отжига при 800 °С.

После отжига при T = 900 °С интенсивность широкой линии не меняется (рис. 4), однако интенсивность компоненты на ≈ –103 м. д. заметно снижается и появляется компонента из двух составляющих на ≈ –108 и –112 м. д. (рис. 2, *б*). Эти сигналы, вероятнее всего, обусловлены микрофазами SiO_2 кварцевого и кристобалитового типов [11], формирующимися в процессе отжига при T = 900 °С. Это соответствует предположению о том, что низкочастотный сдвиг сигнала ЯМР ^{29}Si указывает на формирование аморфных фаз SiO_2 и ZrO_2 при метамиктизации [3]. Вместе с тем следует заметить, что сигнал ЯМР ^{29}Si на δ ≈ ≈ –100 м. д. обр. 1 после отжига может быть обусловлен и структурным окружением ядер ^{29}Si в конфигурации Q^3 и, частично, искажением параметров сигнала вследствие кластеризации ионов нескольких координационных полиэдров [8].

Исходя из данных ЯМР ^{29}Si, при T = 1000 °С рекристаллизация циркона завершается, в структуре остается незначительное количество разных типов кристаллических фаз SiO_2, что соответствует литературным [7] и полученным данным РФА.

По данным РФА, фаза ZrO_2 в исходном обр. 1 не наблюдается. В результате прогрева при T = 900 °С проявляется фаза t-ZrO_2, количество которой заметно снижается после прогрева при T = 1000 °С (рис. 1, *а*). Это соответствует данным о повышении степени кристалличности ZrO_2 в интервале T = 600—900 °С [7]. Фаза t-ZrO_2 формируется в процессе отжига метамиктного циркона при T > 600 °С, в метамиктном цирконе возможно наличие аморфного ZrO_2 [6, 7].

Фаза SiO_2 в исходном обр. 1 могла образоваться в ходе кристаллизации либо аморфизации структуры вследствие авторадиации [7], а также в результате последующих изменений разрушенной структуры в гидротермальных условиях [10]. На возможность образования составляющих оксидов вследствие авторадиации указывают полученные значения температуры в окрестности трека ядра отдачи в цирконе (рис. 7). Компьютерное моделирование аморфизации структуры циркона проводится при T_a = 5 000 K и t = 2 пс [4]. Было показано, что радиус зоны наибольших структурных разрушений для ядра отдачи *Th* с E_0 = = 20 кэВ в кристаллическом цирконе составляет R_a ~ 2 нм от оси трека l_0 ≈ 6 нм [1]. Из полученных распределений T (r, t) следует, что при прохождении ядра отдачи *Th* на расстоянии r ≤ 2 нм от оси трека в течение t ~ 2 пс поддерживается температура $T \geq T_a$, в течение t ~ 5 пс — температура $T \geq T_{melt}$, где T_{melt} = = 2000—2500 °С — температура плавления циркона [16]. На большом расстоянии температура быстро снижается (рис. 7). Учитывая температурные диапазоны структурных изменений в метамиктном цирконе при T >800 °С [7], можно предположить, что формирование и трансформация фаз ZrO_2 и SiO_2 и рекристаллизация структуры циркона могут происходить при прохождении ядра отдачи в граничном слое зоны r ~ 2 нм в течение t ~ 5 пс. Это соответствует данным компьютерного моделирования о формировании слоя полимеризованного SiO_n и рекристаллизации в основном в граничном слое аморфных областей [7].

По данным ЯМР ^{1}H, в исходном обр. 1 присутствует заметное количество ОН-групп (1,2 мас. % H_2O) в разном структурном окружении (рис. 5). Значительная часть таких групп (0,35 мас. % H_2O) остается в структуре и после отжига при T = 900 °С (рис. 6). Небольшое снижение интенсивности спектра после прогрева при T = 200—300 °С (рис. 6) можно объяснить наличием в исходном обр. 1 адсорбированных молекул H_2O [3]. Соответствующая малоинтенсивная компонента (на δ ≈ 5,8 ppm) не будет проявляться на фоне широкой линии.

Интенсивность широкой компоненты на δ_1 в спектре ЯМР ^{1}H растет при повышении степени метамиктности циркона [3]. Эта компонента обусловлена протонами в основном Si-OH-групп в структурном окружении аморф-

ного циркона [3], относительно слабосвязанными в структуре и разрушающимися в результате прогрева при $T = 500$—600 °С (рис. 5, 6). По-видимому, в подобном окружении находятся слабосвязанные Si-OH-группы в гелях SiO_2, модифицированных Ti и Zr [12] и Zr [13], которые обусловливают компоненты на ≈10 и 7,3 м. д. в спектрах ЯМР *MAS* ^{1}H этих структур. Менее стабильные OH-группы, по-видимому, находятся в темных зонах обр. 1 (с наиболее разрушенной структурой) и были захвачены в гидротермальных условиях в процессе диффузии воды в структуру [10, 17].

Узкая компонента на $\delta_2 \approx 2{,}5$ м. д. в спектре ЯМР *MAS* ^{1}H обр. 1 с высокой термической стабильностью (до $T \sim 1000$ °С, рис. 5) характерна для образцов циркона с разной степенью метамиктности [3]. Эта компонента обусловлена протонами OH-групп, захваченных на дефектах кристаллической структуры при ее формировании [10, 13]. Расщепление этой линии на две компоненты после прогрева при $T = 600$ °С, вероятнее всего, обусловлено локализацией OH–групп в кристаллической фазе обр. 1 в двух структурных позициях — атомов O и возле вакансий кремния $\square_{Si}$ [14]. Такое распределение OH-групп характерно для кристаллической структуры, сформировавшейся при рекристаллизации аморфного циркона в гидротермальных условиях в геологической среде [10].

Дегидроксилация обр. 1 начинается при $T = 500$ °С, происходит в основном в температурном диапазоне рекристаллизации циркона ($T = 600$—900 °С), однако и после этого в структуре остается заметное количество OH-групп (~0,36 мас. %, рис. 6). Снижение интенсивности узкой линии в спектре ЯМР ^{1}H после прогрева при $T = 700$ °С (рис. 5) больше, чем степень дегидроксилации (0,12 мас. %, рис. 6). Поэтому можно предположить, что при такой температуре, кроме дегидроксилации, происходит и перераспределение части OH-групп из кристаллической фазы в аморфную. В таких процессах участвуют преимущественно OH-группы, расположенные возле вакансий $\square_{Si}$ (более прочно связанные [14]), на что указывает заметное снижение интенсивности высокочастотной составляющей узкой компоненты (рис. 5, *5*). Это соответствует и данным ЯМР ^{29}Si относительно повышения упорядоченности кристаллической фазы в обр. 1 при $T = 700$ °С.

Исходя из полученных данных, можно предположить наличие в исходном обр. 1 аморфного гидратированного кремнезема $Si_{1-x}O_{2-x} \times (OH)_x$. Параметры сигнала ЯМР ^{29}Si после отжига обр. 1 при $T = 700$—800 °С (рис. 2) указывают на возрастание количества атомов Si в пространственной конфигурации Q^3, подобной таковой в аморфном силикагеле $SiO_2 \times nH_2O$. 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, при наличии терминальных SiOH-групп на поверхности или дефектах структуры [11, 12]. Поскольку OH-группы, слабосвязанные в аморфном матриксе, удаляются при $T = 500$—600 °С (рис. 5, 6), повышение количества атомов Si в конфигурации Q^3, по-видимому, указывает на частичное перераспределение OH-групп из кристаллической фазы в аморфную при $T = 700$—800 °С. После отжига при $T = 1000$ °С компонента на $\delta \approx -103$ м. д. в спектре ЯМР ^{29}Si исчезает (рис. 2), хотя в структуре еще остаются OH-группы (рис. 5, 6).

Соответственно, изменение формы спектра *MAS* ЯМР ^{1}H в процессе прогрева при $T = 700$—800 °С частично может быть обусловлено и некоторым перераспределением OH-групп, оставшихся в структуре, в том числе внедрением части из них в структуру кристаллических доменов циркона, образующихся при рекристаллизации [19].

Таким образом, механизм метамиктизации исследованных образцов и рекристаллизацию обр. 1 при отжиге можно представить следующим образом. Вследствие относительно низкого содержания U структурные нарушения в обр. 2, обусловленные авторадиацией, в значительной мере рекомбинировали [7]. Соответственно, при поглощенной дозе $D \approx 2 \cdot 10^{18}$ α-распад/г структура обр. 2 кристаллическая (возможно, при наличии структурных дефектов) с незначительным количеством аморфной фазы.

В обр. 1 при поглощенной дозе $D \leq 8 \cdot 10^{18}$ α-распад/г присутствуют кристаллическая (с небольшим количеством OH-групп, захваченных, предположительно, в структурных позициях атомов O и возле вакансий $\square_{Si}$) и аморфная фазы циркона с заметным количеством OH-групп, при небольшом количестве малоупорядоченной фазы кварца и аморфного

кремнезема и, предположительно, ZrO_2. По-видимому, структура обр. 1, существенно разрушенная вследствие авторадиации в зонах с высоким содержанием U, подвергалась дальнейшим изменениям в гидротермальных условиях, в частности замещениям атомами Ca и Fe, внедрением OH-групп в аморфную структуру и частичной рекристаллизации. Это обусловило формирование зональной структуры обр. 1 [10, 17]. Структура светлых зон обр. 1, вероятнее всего, дефектная кристаллическая и сформировалась при частичной рекристаллизации метамиктного циркона в гидротермальных условиях [6, 10]. На частичную рекристаллизацию обр. 1 в геологических условиях указывает и заметное количество термически стабильных OH-групп после отжига при 900 °C [10].

В результате отжига при $T \approx 500$—900 °C структура аморфной фазы обр. 1 существенно меняется. При $T = 500$—600 °C из структуры удаляется заметное количество слабосвязанных OH-групп. При $T \approx 700$—800 °C возрастает количество аморфного кремнезема в конфигурации Q^3, предположительно, вследствие частичного перераспределения OH-групп в структуре. При $T = 900$ °C формируются фазы SiO_2 кварцевого и кристобалитового типов и t-ZrO_2, количество которых существенно снижается при $T = 1000$ °C. Рекристаллизация аморфного циркона начинается при $T = 700$ °C. При $T = 800$ °C повышается упорядоченность дефектной кристаллической фазы. Дальнейшая рекристаллизация циркона происходит при $T = 900$—1000 °C из метамиктного циркона, ZrO_2 и SiO_2, содержание которых снижается.

Таким образом, полученные результаты показывают, что рекристаллизация метамиктной фазы циркона в исследованном обр. 1 происходит в температурном интервале $T = 600$—1000 °C и сопровождается частичной дегидроксилацией аморфной фазы, снижением ее количества, появлением и исчезновением фазы t-ZrO_2 и кристаллических фаз SiO_2 разного типа. Это соответствует данным об изменениях в структуре метамиктного циркона при прогреве на воздухе. Изменения в форме ИК-спектров начинаются при $T \sim 500$ °C, полностью спектры меняются при $T = 900$—1300 °C [15, 19]. По данным электронной микроскопии высокого разрешения, при $T = 827$ °C начинается эпитаксиальная рекристаллизация гранул кристаллического циркона на пространственно-связанных частицах (в аморфном матриксе), при $T = 927$ °C кристаллические домены продолжают расти, наноразмерные зерна t-ZrO_2 формируются в еще аморфной области, при $T = 1127$ °C образец состоит из монокристаллов циркона, аморфных доменов и ZrO_2 не остается [7].

Следует отметить, что низкое содержание OH-групп в исследованном обр. 1 (~1 мас. %) не могло существенно влиять на процессы метамиктизации. Вероятнее всего, такое количество OH-групп отражает активность воды в гранитной магме или в постмагматических процессах в гидротермальных условиях. Тем не менее, полученные результаты показывают, что количество OH-групп в метамиктной фазе циркона из гранитов УЩ взаимосвязано с изменениями в структуре и наряду с содержанием Ca и Fe может быть отнесено к одному из основных показателей таких изменений.

Выводы. 1. Показано, что в структуре метамиктного циркона (поглощенная доза $D \approx \approx 8 \cdot 10^{18}$ α-распад/г) присутствуют кристаллическая (с небольшим количеством захваченных OH-групп) и аморфная фазы, последняя содержит, кроме циркона, небольшое количество сильно дефектной фазы кварца и аморфного гидратированного кремнезема ($Si_{1-x}O_{2-x} \times \times (OH)_x$) и, предположительно, аморфного ZrO_2, который трансформируется при отжиге в t-ZrO_2. Структура циркона с низким содержанием U (доза $D \approx 2 \cdot 10^{18}$ α-распад/г) в основном кристаллическая, при небольшом количестве аморфной фазы циркона.

2. Установлено, что в структуре метамиктного циркона присутствует заметное количество OH-групп (1,2 мас. % H_2O). Это в основном Si-OH-группы в гидратированном аморфном кремнеземе, небольшая часть — захваченные на дефектах в кристаллической структуре. Содержание OH-групп в кристаллическом цирконе низкое (0,1 мас. % H_2O). Предполагается, что количество OH-групп в метамиктной фазе циркона отражает активность воды в магматической и постмагматической истории минерала.

3. Вычисленные распределения локальной температуры в метамиктном и кристаллическом цирконе, обусловленные радиоактивным распадом U, показали, что на расстоянии до 2 нм от оси трека ядра отдачи температура превышает температуру плавления циркона в

течение $t \sim 5$ пс. Вследствие быстрого спада температуры (по сравнению с остальной структурой) в граничном слое этой зоны могут образовываться фазы SiO_2 и ZrO_2. Эти результаты согласуются с экспериментально обнаруженными различными формами оксидов кремния в метамиктном цирконе.

4. Установлено, что структура метамиктного циркона рекристаллизуется на ≈90 % в температурном интервале $T = 600—1000$ °С в течение 3 ч и сопровождается частичной дегидроксилацией аморфной фазы, уменьшением ее количества, появлением и исчезновением фазы t-ZrO_2 и, предположительно, частичным перераспределением ОН-групп в структуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гречанівський О.Є.* Комп'ютерне моделювання каскадів зміщених атомів в структурі циркону // Геохімія та рудоутворення. — 2009. — № 27. — С. 71—73.
2. *Липова И.М.* Природа метамиктных цирконов. — М. : Атомиздат, 1972. — 158 с.
3. *Пономаренко А.Н., Брик А.Б., Гречановский А.Е. и др.* Физические модели, методы исследования и свойства метамиктных цирконов // Мінерал. журн. — 2009. — **31**, № 2. — С. 20—38.
4. *Ashbrook S.E., Farnan I.* Solid-state ^{17}O nuclear magnetic resonance spectroscopy without isotopic enrichment : direct detection of bridging oxygen in radiation damaged zircon // Solid State Nucl. Magn. Reson. — 2004. — **26**, No 2. — P. 105—112.
5. *Balan E., Mauri F., Pickard C.J. et al.* The aperiodic states of zircon : an ab initio molecular dynamics study // Amer. Miner. — 2003. — **88**, No 11—12. — P. 1769—1777.
6. *Ellsworth S., Navrotsky A., Ewing R.C.* Energetics of radiation damage in natural zircon ($ZrSiO_4$) // Phys. and Chem. Minerals. — 1994. — **21**, No 2. — P. 140—149.
7. *Ewing R.C., Meldrum A., Wang L.-M. et al.* Radiation Effects in Zircon // Rev. Miner. Geochem. — 2003. — **53**, No 1. — P. 387—425.
8. *Farnan I.* ^{29}Si NMR characterisation of the crystalline-amorphous transition in $ZrSiO_4$ // Phase Transitions. — 1999. — **69**, Is. 1. — P. 47—60.
9. *Farnan I., Balan E., Pickard C.J., Mauri F.* The effect of radiation damage on local structure in the crystalline fraction of $ZrSiO_4$: Investigating the ^{29}Si NMR response to pressure in zircon and reidite // Amer. Miner. — 2003. — **88**, No 11—12. — P. 1663—1667.
10. *Geisler T., Pidgeon R.T., Kurtz R. et al.* Experimental hydrothermal alteration of partially metamict zircon // Ibid. — 2003. — **88**, No 10. — P. 1496—1513.
11. *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.
12. *Gunawidjaja P.N., Holland M.A., Mountjoy G. et al.* The effects of different heat treatment and atmospheres on the NMR signal and structure of TiO_2—ZrO_2—SiO_2 sol-gel materials // Solid State Nucl. Magn. Reson. — 2003. — **23**. — P. 88—106.
13. *Lapina O.B., Khabibulin D.F., Terskikh V.V.* Multinuclear NMR study of silica fiberglass modified with zirconia // Ibid. — 2011. — **39**, No 3—4. — P. 47—57.
14. *Nasdala L., Beran A., Libowitzky E., Wolf D.* The Incorporation of Hydroxyl Groups and Molecular Water in Natural Zircon ($ZrSiO_4$) // AJS. — 2001. — **301**, No 10. — P. 831—857.
15. *Nasdala L., Zhang M., Kempe U. et al.* Spectroscopic methods applied to zircon // Rev. Miner. Geochem. — 2003. — **53**, No 1. — P. 427—467.
16. *O'Neill H.St.C.* Free energy of formation of zircon and hafnon // Amer. Miner. — 2006. — **91**, No 7. — P. 1134—1141.
17. *Perez-Sob C., Villasec C., del Tanago J. G., Nasdala L.* The composition of zircon in the peraluminous hercynian granites of the Spanish central system batholith // Can. Miner. — 2007. — **45**. — P. 509—527.
18. *Shi Y., Huang X., Yan D.* Mechanical Properties and Toughening Behavior of Particulate-Reinforced Zircon Matrix Composites // J. Mater. Sci. Lett. — 1999. — **18**, No 3. — P. 213—217.
19. *Zhang M., Salje E.K.H., Ewing R.C.* OH species, U ions, and CO/CO_2 in thermally annealed metamict zircon ($ZrSiO_4$) // Amer. Miner. — 2010. — **95**, No 11—12. — P. 1717—1724.

Поступила 04.07.2012

О.А. Калініченко, О.Б. Брик,
Л.М. Степанюк, А.М. Калініченко

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ МЕТАМІКТНОГО ЦИРКОНУ ЗА ДАНИМИ РФА І ЯМР

З використанням методів рентгенофазового аналізу і ядерного магнітного резонансу досліджено форми входження протонів та кремнію і особливості структури метаміктного (з високим вмістом U) та кристалічного циркону із гранітів Українського щита. Показано, що в структурі метаміктного зразка (поглинута доза $D \approx 8 \cdot 10^{18}$ α-розпад/г, III стадія метаміктизації) присутні кристалічна і аморфна фази циркону, остання містить, окрім того, невелику кількість дефектної фази кварцу, аморфного гідратованого кремнезему ($Si_{1-x}O_{2-x}(OH)_x$) і, за припущенням, аморфного ZrO_2, який внаслідок відпалу трансформується в t-ZrO_2. Структура циркону з низьким вмістом U (поглинута доза $D \approx 2 \cdot 10^{18}$ α-розпад/г, I стадія метаміктизації) здебільшого кристалічна, за невеликої кількості аморфної фази циркону. У метаміктному цирконі присутні ОН-групи (1,2 мас. % H_2O), переважно Si-OH-групи в гідратованому аморфному кремнеземі. В цирконі I стадії метаміктизації таких груп на порядок менше (0,1 мас. % H_2O). Припускається, що кількість ОН-груп в метаміктній фазі циркону відображає активність

води в магматичній і постмагматичній історії мінералу. Показано, що в метаміктному і кристалічному цирконі в граничному шарі зони на відстані до 2 нм від осі трека ядра віддачі можуть формуватися фази SiO_2 і ZrO_2 внаслідок швидшого зниження температури, ніж у решті структури. Встановлено, що структура метаміктного циркону рекристалізується на ≈ 90 % у температурному інтервалі $T = 600—1000$ °С протягом 3 год і супроводжується частковим перерозподілом ОН-груп в структурі, частковою дегідроксилацією аморфної фази, зниженням її кількості, формуванням і зникненням фази t-ZrO_2.

E.A. Kalinichenko, A.B. Brik,
L.M. Stepanyuk, A.M. Kalinichenko

STRUCTURE PECULIARITIES OF METAMICT ZIRCON BY X-RAY DIFFRACTION AND NMR DATA

Proton and silica incorporation forms and structure features of metamict (with high U content) and crystalline zircons from the granites of the Ukrainian Shield were investigated by X-ray diffraction and nuclear magnetic resonance methods. It is shown that the structure of the metamict sample (the dose $D \approx 8 \cdot 10^{18}$ α-decay/g, the third metamictization stage) includes crystalline and amorphous zircon phases. The latter, in addition, contains small amounts of low-ordered quartz phase, amorphous hydrated silica ($Si_{1-x}O_{2-x}(OH)_x$) and, supposedly, amorphous ZrO_2 transforming into t-ZrO_2 at annealing. The zircon structure with low U content (the absorbed dose $D \approx 2 \cdot 10^{18}$ α-decay/g, the first metamictization stage) is mainly crystalline, with low amount of amorphous zircon phase. The metamict zircon contains the noticeable amount of OH-groups (1.2 mas. % H_2O), mainly, Si-OH-groups in amorphous hydrated silica. The amount of hydroxyl groups in zircon of the first metamictization stage is by an order lower (0.1 mas. % H_2O). It is supposed, that the amount of OH-groups in metamict zircon phase is demonstrated water activity in the magmatic and postmagmatic history of the mineral. It is shown that the phases of SiO_2 and ZrO_2 can be formed in metamict and crystalline zircon in the boundary layer at the distance of 2 nm from a track axis of a *Th*-recoil due to the fast temperature decrease relative to the rest of the structure. It is established that the structure of metamict zircon is recrystallized by ≈ 90 % in the temperature range of $T = 600—1000$ °C during 3 h and is accompanied by partial redistribution of OH-groups in the structure, partial dehydroxylation and decrease of amount of the amorphous phase, by formation and disappearance of the t-ZrO_2 phase.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 550.93(477)

Н.П. Щербак, А.Н. Пономаренко, И.М. Лесная, Л.С. Осьмачко

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

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ГЕОХРОНОЛОГИЯ ПОРОДНЫХ АССОЦИАЦИЙ И РУДНЫХ ФОРМАЦИЙ ПРОТЕРОЗОЙСКОГО ЭОНА (2,5—1,6 МЛРД ЛЕТ) МЕГАБЛОКОВ УКРАИНСКОГО ЩИТА

В статье представлена сравнительная геохронология породных ассоциаций и рудных формаций Волынского, Ингульского и восточной части Приазовского мегаблоков Украинского щита. Эти блоки принято считать типично протерозойскими, хотя многие исследователи предполагают, что у них архейский фундамент. Остальные мегаблоки — архейские, в которых также проявлены процессы протерозойской активизации, наиболее мощной на Украинском щите, 2,0 ± 0,1 млрд лет назад. В это время во всех мегаблоках, за исключением Среднеприднепровского, формируются гранитоиды близкого минерального состава — житомирские, кировоградские, уманские, новоукраинские и др., происходит стабилизация мегаблоков, за исключением рассматриваемых нами. В последних 1800—1720 млн лет назад проявилась повторная тектоно-магматическая активизация. В Волынском мегаблоке происходит становление крупного многофазного Коростенского массива, в Ингульском в это время формируется анортозит-рапакивигранитная ассоциация пород Корсунь-Новомиргородского плутона, в восточной части Приазовья происходит становление ультраосновных и щелочных пород октябрьского и южнокальчикского комплексов, а также щелочных гранитов каменномогильского комплекса. В протерозойских мегаблоках Украинского щита для этого этапа характерна интенсивная разломная и плюмовая тектоника, образование рудных формаций, связанных с процессами альбитизации, микроклинизации, окварцевания, а также урановых, золоторудных, титаномагнетитовых и редкоземельных месторождений.

Вступление. Современное строение Украинского щита (УЩ) является результатом тектоно-метаморфических изменений исходных вулканогенно-осадочных образований и рудных формаций, происходивших на протяжении всей геологической истории его формирования. УЩ состоит из шести мегаблоков: Волынского, Днестровско-Бугского, Росинско-Тикичского, Ингульского, Среднеприднепровского и Приазовского и трех шовных зон — Голованевской, Криворожско-Кременчугской, Орехово-Павлоградской [4]. Некоторые геологи считают строение УЩ пятиблоковым. Во всех мегаблоках и шовных зонах в разной степени проявлены процессы протерозойской активизации как тектоно-метаморфические трансформации докембрийского вещества в сопровождении палингенеза и магматизма. Наиболее интенсивной и глубокой трансформации подверглись участки УЩ, соответствующие шовным зонам, Ингульскому и Волынскому мегаблокам, а также восточной части Приазовского мегаблока. В Волынском мегаблоке и в Восточноприазовском блоке архейские породы не установлены, а в Ингульском мегаблоке в основании разреза ультраметаморфических протерозойских комплексов в хроностратиграфической схеме НСКУ помещен ташлыкский комплекс возрастом 3,4 млрд лет, выше — днепропетровский возрастом 3,2 млрд лет [4], а затем ингулецкий, гранитоиды которого развиты в Западно-Ингулецкой полосе, что предполагает наличие архейского фундамента в Ингульском мегаблоке. Отмеченные участки УЩ, претерпевшие наиболее глубокую трансформацию, — самые перспективные в отношении

© Н.П. ЩЕРБАК, А.Н. ПОНОМАРЕНКО, И.М. ЛЕСНАЯ, Л.С. ОСЬМАЧКО, 2012

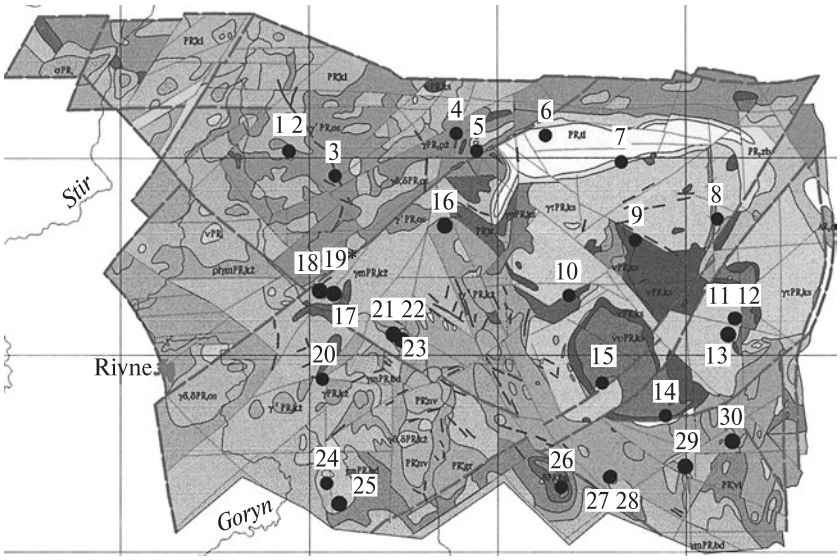

Рис. 1. Схематическая геологическая карта Волынского мегаблока УЩ. Кружки с цифрами — точки отбора геохронологических проб

Fig. 1. Schematic geological map of the Volyn megablock of USh (the Ukrainian Shield). Circles with numbers indicate location of geochronological samples

нахождения полезных ископаемых. В связи с изложенным и были проведены дополнительные исследования протерозойских образований УЩ, описанные в данной работе.

Результаты геохронологических исследований Волынского, Ингульского и восточной части Приазовского мегаблоков. *Волынский мегаблок* разделен на три блока — Новоград-Волынский, занимающий южную и центральную части мегаблока, Осницкий, расположенный на северо-западе, и Коростенский, занимающий восточную часть мегаблока.

Наиболее древние продатированные породы Волынского мегаблока — породы тетеревской серии, представленные вулканогенно-осадочными образованиями, накопление которых происходило в раннем палеопротерозое. Тетеревская серия охватывает (снизу вверх) три свиты: васильевскую (гнейсы биотитовые, амфибол-биотитовые, амфиболиты, гнейсы и сланцы гранат- и силлиманитсодержащие), городскую (биотитовые, двуслюдяные, гранат-биотитовые гнейсы, графит-биотитовые кристаллосланцы), кочеровскую (карбонатные породы, гнейсы амфиболовые, диопсидовые и амфиболиты) и новоград-волынскую толщу [4].

Тетеревская серия и новоград-волынская толща включают метаморфизованные терригенные, вулканогенные и хемогенные (карбонатные) отложения, изотопное датирование которых является непростой задачей.

Rb-Sr возраст биотитовых гнейсов, равный 2060 ± 25 млн лет, соответствует времени метаморфизма. Sm-Nd возраст пород тетеревской серии, согласно модели деплетированной мантии, оценен в 2290—2350 млн лет.

2100—2000 млн лет назад происходил интенсивный метаморфизм амфиболитовой фации, мигматизация и гранитоидный магматизм — образование гранитоидов житомирского комплекса.

Существовал ли более древний "фундамент", на котором бы отлагались эти толщи, пока однозначно не доказано.

Примерно 2000—1960 млн лет назад происходило формирование Осницко-Микашевичского магматического пояса, в пределах которого широко распространены породы осницкого комплекса, представленные широкой гаммой пород от габбро до гранитов (№ *3* на рис. 1). Среди обширных полей интрузивных образований осницкого комплекса встречаются отдельные тела метаэффузивных и, значительно реже, метаосадочных образований клесовской серии. На этом же этапе формировались и многофазные расслоенные интрузивы букинского комплекса.

Букинский и Варваровский плутоны, а также мелкие массивы-сателлиты Букинского плутона (Железняковский, Придорожный, Годыхинский и др.) в Новоград-Волынском блоке характеризуются сложной породной ассоциацией — от ультрамафитов (перидотитов и пироксенитов) через габброиды (включая роговообманковые разновидности) до монцо- и гранодиоритов. Возраст цирконов букинского комплекса оценен в 1987 ± ± 14 млн лет (№ *26* на рис. 1). Полученный по Rb-Sr изохроне возраст — 1966 ± 76 млн лет —

полностью соответствует возрасту, полученному с помощью U-Pb метода по цирконам. Начальное значение $^{87}Sr/^{86}Sr$ составляет 0,7029 ± 0,0016 [7, 11].

В непосредственной близости от северо-западного замыкания Букинского плутона расположен Прутовский массив. Он представляет собой силлоподобное интрузивное тело, субсогласное с вмещающими его породами, мощностью 110—160 м (иногда до 210). Вмещающие породы — гнейсы и амфиболиты тетеревской серии.

Возраст пород Прутовского массива около 1990 млн лет [7], что свидетельствует об одновременности становления Прутовского массива и Букинского плутона.

В северной части Новоград-Волынского блока, в зоне его сочленения с Осницким и Коростенским блоками, располагается зональный Кишинский интрузивный массив. Основную площадь массива занимают гранитоиды кишинского комплекса, в то время как его центральная часть сложена габброидами. Возраст циркона из габброидов равен 1992 ± ± 5 млн лет (№ *16* на рис. 1), что соответствует времени проявления основного магматизма. В южном и юго-восточном обрамлении массива широко развиты эффузивы, возраст циркона из которых составляет 1996 ± ± 13 млн лет [11].

Коростенский плутон. В интервале 1800—1740 млн лет происходило становление крупного многофазного Коростенского плутона (№ *8—15* на рис. 1).

Наиболее ранние породы этого этапа развития Коростенского плутона — так называемые ранние анортозиты. Самый активный магматизм имел место около 1760 млн лет назад, когда были сформированы крупные габбро-анортозитовые и габброидные массивы, а также тела гранитов рапакиви [3]. В это же время были сформированы, очевидно, и эффузивы, выполняющие нижнюю часть Овручской и Вильчанской впадин. Завершали становление Коростенского плутона гранит-порфиры и редкометалльные граниты, распространенные ограниченно.

Одновременно с началом формирования коростенского комплекса, около 1790—1780 млн лет тому назад, происходило становление никеленосных дайковых долеритов и расслоенных габброидных тел. Это Томашгородская и сопутствующие ей дайки возрастом 1790,3 ± ± 4,3 млн лет, приуроченные к зоне разломов, а также породы Каменского расслоенного перидотит-габбро-анортозитового массива [11].

В пределах Сущано-Пержанской тектонической зоны образовались специфические разновидности гранитов, испытавшие значительное влияние метасоматоза, а также щелочные породы, относимые к пержанскому комплексу. Возраст циртолита из пержанских апогранитов составляет 1760 ± 5 млн лет (№ *4* на рис. 1) и соответствует времени проявления метасоматических процессов.

Формирование пород коростенского комплекса и высоконикелевых долеритов происходило в субплатформенном режиме, в условиях широкого развития разломно-блоковой тектоники. Очевидно, тектоно-магматическая активизация территории была связана с сочленением двух крупнейших сегментов Восточно-Европейской платформы — Сарматии и Фенноскандии [15].

Ингульский мегаблок с запада и востока ограничен, соответственно, Росинско-Тикичским, Среднеприднепровским мегаблоками и шовными зонами — Голованевской и Криворожско-Кременчугской. Осевую зону образуют два плутона меридионального простирания — Новоукраинский и Корсунь-Новомиргородский, разделяющие два синклинория — Ингульский и Братский.

Ингульский мегаблок также рассматривается как типично протерозойский. Однако, в отличие от Волынского мегаблока, в хроностратиграфической схеме НСКУ в основании разреза ультраметаморфических комплексов Ингульского мегаблока помещен ташлыкский комплекс возрастом 3,4 млрд лет, выше — днепропетровский возрастом 3,2 млрд лет. Затем ингулецкий, гранитоиды которого развиты в Западно-Ингулецкой полосе. Протерозойские породы возрастом 2,0 млрд лет представлены автохтонными гранитоидами кировоградского комплекса и интрузивными новоукраинскими гранитоидами. Завершают разрез интрузивно-магматический корсунь-новомиргородский комплекс (1,75 млрд лет) и дайковый комплекс (1,6 млрд лет).

Ташлыкский комплекс выделен в южной части Приингульской синклинали и представлен чарнокитоидами, которые по внешнему виду аналогичны эндербитам гайворонского комплекса и в хроностратиграфической схеме отнесены к раннему архею (№ *14* на

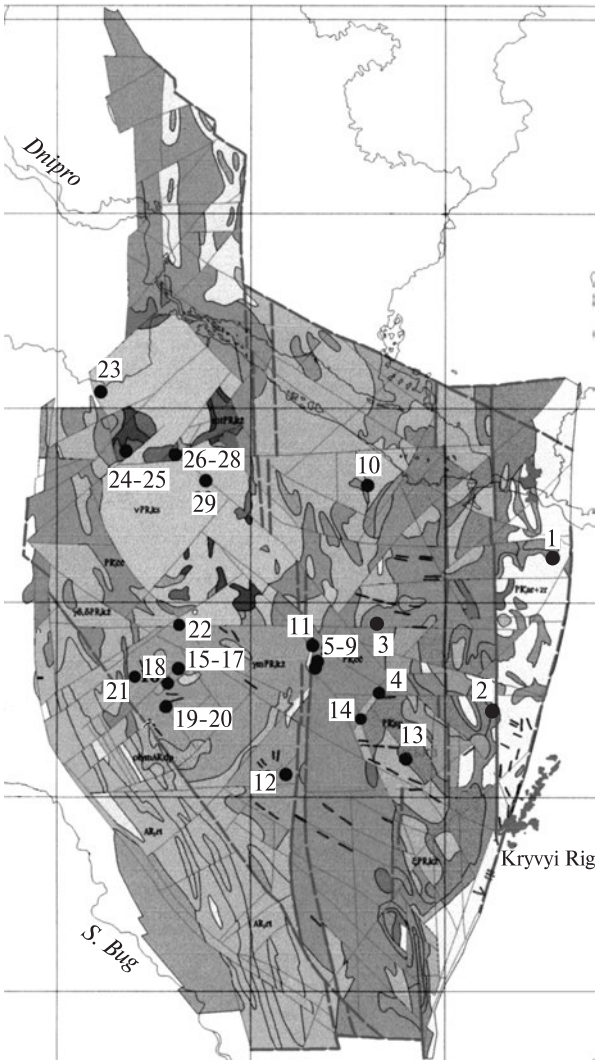

Рис. 2. Схематическая геологическая карта Ингульского мегаблока УЩ. Кружки с цифрами — точки отбора геохронологических проб

Fig. 2. Schematic geological map of the Ingul megablock of USh. Circles with numbers indicate location of geochronological samples

рис. 2). В дальнейшем у авторов [14] возникли сомнения относительно валидности ташлыкского комплекса в его современном стратиграфическом положении. Было предложено поднять его в стратиграфической схеме на уровень ингуло-ингулецкой серии. Однако изотопный возраст ядер цирконов из эндербитов, определенный с помощью метода масспектрометрии вторичных ионов, соответствует архейскому 2,9 ± 0,93 млрд лет [6].

Породы днепропетровского комплекса возрастом 3,2 млрд лет исследователи района уже в течение 30 лет намерены отнести к Среднеприднепровскому мегаблоку, считая, что Западно-Ингулецкая полоса является частью архейской гранит-зеленокаменной области Среднеприднепровского мегаблока и граница между мегаблоками должна быть проведена по Западно-Ингулецкому разлому.

Породы ингуло-ингулецкой серии, представленные спасовской (пироксенсодержащие гнейсы) и чечелеевской (кварц-, гранат-биотитовые, кварц-графитовые гнейсы) свитами, в хроностратиграфической схеме НСКУ отнесены к нижнепротерозойским образованиям.

По цирконам из биотитовых гнейсов чечелеевской свиты Ингульского синклинория, которые считаются кластогенными, был получен архейский возраст (2670 млн лет) [2] (№ *3* на рис. 2). Тогда же появились работы, в которых биотитовые гнейсы рассматриваются как метаморфизованные тоналит-трондьемиты или переработанные в протерозое архейские вулканиты [11]. В таком случае архейский возраст цирконов в гнейсах дает основание считать их реликтами исходных пород, сохранившимися при метаморфизме.

Изотопный возраст 2400—2600 млн лет был получен также для цирконов из биотитовых гнейсов чечелеевской свиты, вмещающих Клинцовское золоторудное месторождение (№ *5* на рис. 2) [10]. Возраст 2400—2700 млн лет отражает, вероятно, нижний возрастной рубеж чечелеевской свиты ингуло-ингулецкой серии.

В раннем протерозое широко проявились процессы гранитообразования, которые привели к формированию гранитоидов кировоградского и новоукраинского комплексов.

Гранитоиды кировоградского комплекса (гранат-биотитовые, биотитовые, часто порфировидные и трахитоидные двуполевошпатовые граниты, аплит-пегматоидные граниты, аплиты и пегматиты) развиты в Ингульском синклинории, где они образуют несколько больших конкордантных массивов — Кировоградско-Бобринецкий, Чигиринский, Долинский, Митрофановский и др.

Наибольший из них Кировоградско-Бобринецкий (Кировоградский) массив простирается в меридиональном направлении на 80 км при ширине от 10 на севере до 35 км на юге. Порфировидные граниты занимают среднюю часть массива и около половины его площади. Другую часть составляют равномернозернистые граниты и плагиограниты. Автохтонные гранитоиды кировоград-

ского типа сформировались 2060—2020 млн лет назад (№ *12* на рис. 2), а секущие тела аплитоидных гранитов датируются 1985—1970 млн лет.

Чигиринский массив полифациален. Он сложен порфировидными гранитами кировоградского и новоукраинского типов. Массив расположен в северной части Приингульской синклинали, к востоку от Корсунь-Новомиргородского плутона. В составе Чигиринского массива присутствуют разные по составу и структуре гранитоиды. Раннюю фазу составляют монцонитоиды и гиперстенсодержащие граниты (чарнокиты), позднюю — порфировидные и трахитоидные граниты.

Новоукраинский массив овальной формы, площадь его около 3500 км^2. По внутреннему строению это сложное гетерогенное образование куполовидной формы, сложенное широкой гаммой пород от основных (габброноритов, габбромонцонитов) до кислых (гранат-биотитовых, биотитовых, порфировидных, равномернозернистых и аплит-пегматоидных гранитов). Вмещающими породами служат гнейсы и мигматиты ингуло-ингулецкой серии и гранитоиды кировоградского комплекса. С гнейсово-мигматитовой толщей новоукраинские гранитоиды имеют четкие, местами активные контакты, с гранитоидами кировоградского комплекса контакты как постепенные, так и резкие. Новоукраинский массив был сформирован в достаточно узком временном интервале — 2038—2034 млн лет (№ *15—21* на рис. 2) [8]. Высокое значение первичного (0,72409 ± 2) $^{87}Sr/^{86}Sr$ изотопного отношения в апатитах из новоукраинских гранитов, как и наличие ядер в цирконах, может свидетельствовать о коровом происхождении трахитоидных гранитов новоукраинского комплекса.

К Новоукраинскому массиву приурочены проявления уранового оруденения, в том числе и значительные. Одно из них — Новоконстантиновская металлогеническая провинция, которая находится в северной части Новоукраинского массива вблизи его контакта с Корсунь-Новомиргородским плутоном и приурочена в основном к разломной зоне, представленной чередованием катаклазитов, брекчий, милонитов и рассланцованных пород. Изотопный возраст, определенный по альбититу и урановому концентрату из альбититов Новоконстантиновского месторождения, составляет 1812 ± 42 млн лет (№ *22* на рис. 2) [9].

Корсунь-Новомиргородский плутон занимает северо-западную часть Ингульского мегаблока. Образование его связано с субплатформенным этапом развития УЩ, который характеризуется проявлением магматизма от ультраосновного до кислого и даже щелочного ряда. Плутон занимает территорию около 6000 км^2. В его пределах выделяют несколько массивов. Плутон сложен в основном гранитами рапакиви, которые с юга окаймлены массивами габбро-анортозитов. Вдоль контактов рапакиви с основными породами плутона развиваются зоны монцонитов и кварцевых монцонитов. Все породы, как правило, обогащены ильменитом — вплоть до образования ильменитовых месторождений (Носачевское месторождение). Вмещающими для плутона являются метаморфические породы ингуло-ингулецкой серии и гранитоиды кировоградского комплекса.

Анортозиты, рапакиви и монцониты, слагающие Корсунь-Новомиргородский плутон, формировались в узком временном интервале 1750—1720 млн лет (№ *23—29* на рис. 2) [11].

Полученные геохронологические данные по цирконам и монацитам из кировоградских и новоукраинских гранитоидов, по альбититам зон активизации и урановым рудам показывают, что становление гранитоидов в Ингульском мегаблоке происходило в четыре этапа, млн лет: I — 2025—2065 — становление кировоградских гранитоидов, II — 2035 ± 10 — формирование всех разновидностей пород новоукраинского комплекса, III — 1975 ± 10 — жильные граниты, с которыми связаны золоторудные проявления, IV — 1780 ± 30 — жильные тела альбититов, с которыми связаны урановые месторождения.

Приазовский мегаблок имеет сложное гетерогенное строение. Преимущественно он сложен гранулит-гнейсовыми ассоциациями западно- и центральноприазовской серий. На основании полученных за последнее время изотопно-геохимических данных сделан вывод о принципиальном сходстве строения континентальной коры раннего докембрия Западного Приазовья с кратонами Слейв, Каапвааль, Зимбабве и др., фундамент которых сложен палеоархейскими образованиями [12].

Протерозойские образования преобладают в восточной части Приазовского мегаблока и представлены интрузиями субщелочных и щелочных пород черниговского и хлебодаров-

Рис. 3. Схематическая геологическая карта Приазовского мегаблока УЩ. Кружки с цифрами — точки отбора геохронологических проб

Fig. 3. Schematic geological map of the Peri-Azov megablock of USh. Circles with numbers indicate location of geochronological samples

ского комплексов палеопротерозоя, а также интрузиями октябрьского, южнокальчикского и каменномогильского комплексов палеопротерозоя. Широко распространены дайковые образования разного состава.

Породы салтычанского комплекса, слагающие одноименный массив, обогащены ортитом. Массив представляет собой штокообразное тело неправильной формы, вытянутое в северо-западном направлении, площадь его не менее 1500 км^2.

U-Pb изохронный возраст циркона из ортитовых гранитов салтычанского комплекса — 2091 ± 30 млн лет (№ *1* на рис. 3) [1].

Каратюкский массив, расположенный в низовьях рек Каратюк и Темрюк, — это наиболее крупный массив плагиогранитов на площади западного крыла Мангушского синклинория. Преобладают биотитовые, реже амфибол-биотитовые плагиограниты, тесно связанные с мигматитовыми толщами и часто переходящие в теневые мигматиты. Изотопный возраст каратюкских плагиогранитов не менее 2117 млн лет (№ *2* на рис. 3).

Хлебодаровский массив расположен в северо-восточной части Восточного Приазовья. В структурном отношении он тяготеет к узлу пересечения Володарского разлома и северного фланга Конкской зоны разломов. Сложен однообразными по внешнему виду гиперстеновыми и двупироксеновыми кварцевыми сиенитами и граносиенитами, реже — гранитами с единичными ксенолитами эндербитизированных основных кристаллосланцев. Уран-свинцовый изохронный возраст циркона — 2029 ± 49 млн лет (№ *7* на рис. 3) [13].

Анадольский комплекс. К анадольскому комплексу отнесены двуполевошпатовые гранитоиды, среди которых выделяются граниты биотитовые, амфибол-биотитовые и лейкократовые, пегматиты, гранит-аплиты и разнообразные мигматиты. С анадольскими гранитами связаны крупные запасы ортита. Анадольское месторождение ортитовых руд позволяет обеспечить потребность Украины в редкоземельном минеральном сырье на период более 30 лет. Уран-свинцовый изохронный возраст анадольских гранитов — 2081 ± ± 89 млн лет (№ *8* на рис. 3) [13].

К супракрустальным породам палеопротерозойского возраста относятся садовая свита в пределах Сорокинской ЗС и, вероятно, верхняя часть разреза Гуляйпольской брахисинклинали.

Гранитоидный магматизм в Восточном Приазовье завершился образованием своеобразных лейкократовых гранитов, характеризующихся редкометалльной специализацией. В Центральном Приазовье выделяют четыре штокоподобных массива фтороносных субщелочных гранитов — Екатериновский, Каменномогильский, Стародубовский и Ново-

янисольский. Они представляют собой малые трещинные интрузии и, как правило, приурочены к узлам пересечения разломов. Характерная их особенность — широкое развитие процессов кислотного и щелочного метасоматоза (альбитизация и грейзенизация).

Каменномогильский массив площадью около 110 км^2 приурочен к узлу пересечения субмеридиональной Екатериновской тектонической зоны с Каменномогильским разломом северо-западного простирания. Массив характеризуется присутствием тантал-ниобатов в грейзенизированных аплитах и пегматитах, граниты его содержат до 120 г/т ниобия и до 10 — тантала, которые концентрируются в слюдах.

U-Pb изохронный возраст циркона равен 1808 ± 36 млн лет (№ *3* на рис. 3) [13].

Октябрьский щелочной массив сформировался в две интрузивные фазы [5]. К первой относятся породы основного и ультраосновного состава (габбро, пироксениты, перидотиты, оливиниты, серпентиниты), ко второй — щелочные породы, безнефелиновые и нефелиновые метасоматиты, щелочные сиениты, фойяиты). Октябрьский массив расположен в пределах Восточноприазовской структурно-формационной зоны и приурочен к узлу пересечения Володарского и Донского глубинных разломов с Криворожско-Павловской тектонической зоной. Уран-свинцовый возраст цирконов из щелочных сиенитов равен 1794 ± 11 млн лет (№ *4* на рис. 3) [13].

Володарский массив (часть Южнокальчикского) приурочен к узлу пересечения Володарского и Каменномогильского глубинных разломов. Имеет форму лополита, донная часть которого замыкается на глубине 3—4 км. Определена такая последовательность интрузивных фаз: габбро-сиенитовая, сиенитовая, кварц-сиенитовая и гранитная. Характерна апатитовая, ильменитовая и титаномагнетитовая минерализация, а с монцонитами и сиенитами связано повышенное содержание циркония. Изотопный возраст циркона из габброидов 1808 ± 16 млн лет (№ *6* на рис. 3).

Лампроитоподобные слюдяные ультрамафиты широко распространены в верховьях и среднем течении р. Лозоватка. Наиболее крупная интрузия слюдяных перидотитов (300 × 500 м), выявленная в районе с. Коларовка, получила название трубка Мрия. Породообразующие минералы слюдяных ультрамафитов — реликты оливина, флогопит, амфибол, орто- и клинопироксен. Возраст слюдяных ультрамафитов определен по сингенетическому флогопиту из двух образцов и составляет 1995 ± 45 млн лет.

Жильное тело аплитоидных гранитов, секущих слюдяные ультрабазиты трубки Мрия, имеет возраст 1720 ± 20 млн лет (№ *10* на рис. 3) [11].

Дайки на Приазовском мегаблоке УЩ распространены весьма широко и представлены долеритами, оливиновыми долеритами, лампрофирами и кварцевыми порфирами. Изотопные даты, полученные с помощью калий-аргонового метода, укладываются в интервал 1450—1160 млн лет [11].

Обсуждение результатов и выводы. Как показали геохронологические исследования, в сравнительном плане на территории протерозойских Волынского, Ингульского и восточной части Приазовского мегаблоков около 2 млрд лет назад широко проявился гранитоидный и, в меньшей мере, основной и ультраосновной магматизм. В раннем протерозое (2,1—2,0 млрд лет) в Волынском мегаблоке происходили метаморфизм и мигматизация пород тетеревской серии и новоград-волынской толщи, а также интенсивный гранитоидный магматизм (формирование пород житомирского комплекса). В Ингульском мегаблоке образовались гранитоиды кировоградского и новоукраинского комплексов. В Приазовском раннепротерозойские породы — это граносиениты хлебодаровского комплекса (2029 ± 29 млн лет), K-Na граниты салтычанского, анадольского, каратюкского комплексов. Также 2000—1960 млн лет назад проявилась широкая гамма интрузивных пород — от перидотитов до гранитоидов осницкого комплекса, а также вулканитов клесовской серии. На этом же этапе сформировались и многофазные расслоенные интрузивы букинского комплекса, также являющиеся, очевидно, отражением осницкого орогенеза, происходившего в условиях развития активной континентальной окраины.

1800—1720 млн лет назад в Волынском мегаблоке осуществилось становление крупного многофазного коростенского комплекса, представленного всей гаммой пород, слагающих Коростенский плутон. В Ингульском — анортозит-рапакивигранитная ассоциация пород корсунь-новомиргородского комплекса, в

Возрастные этапы формирования протерозойских породных ассоциаций и рудных формаций Украинского щита
Age stages of formation of the Proterozoic rock associations and ore formations of the Ukrainian Shield

Эра	Этап, период	Возраст-ной рубеж	Волынский мегаблок			Ингульский мегаблок			Приазовский мегаблок (восточная часть)		
			Породные ассоциации			Породные ассоциации			Породные ассоциации		
			Метаморфические породы	Гранитоиды Метавулканиты	Рудные формации	Метаморфические породы	Гранитоиды Метавулканиты	Рудные формации	Метаморфические породы	Гранитоиды Метавулканиты	Рудные формации
Неопротерозой	VI	0,56			Кимберлитовые трубки						Кимберлитовые трубки
	V	0,8 (1,0)?	Волынская серия	Метавулканиты	Медноносные						
Мезопротерозой	IV	1,6	Полесская серия Овручская и топильнянская серии				Долериты		Дайки основных пород		
Палеопротерозой	III	1,8		Коростенский комплекс	Титаноносные, бериллиеносные		Корсунь-новомиргородский комплекс, кимберлитовые дайки	Титаноносные, кимберлиты Ураноносные			Кимберлитовые дайки
	II	2,05	Клесовская серия	Осницкий комплекс	Молибденоносные		Новоукраинский, кировоградский комплексы	Золотоносные	Садовая свита	Щелочные породы, анадольский комплекс	Редкоземельноносные
	I	2,30—2,35	Тетеревская серия	Житомирский комплекс	Золотоносные	Ингуло-ингулецкая серия		Железисто-кремнистые			Золотоносные, апатитоносные

Восточном Приазовье — ультраосновные породы и гранитоиды октябрьского и южнокальчикского комплексов (1800—1808 млн лет); щелочные граниты каменномогильского комплекса (1808 ± 36 млн лет); гранит-аплиты, секущие ультрабазиты трубки Мрия (1720 ± ± 20 млн лет). Для этого этапа характерна обогащенность пород акцессорными минералами — флюоритом, топазом, ксенотимом, касситеритом, цирконом, сфеном, торитом, апатитом, циннвальдитом, монацитом, колумбитом, вольфрамитом. В щелочных породах интенсивно проявлен метасоматоз, в результате которого, вероятно, в грейзенизированных аплитах и пегматитах появляются тантал-ниобаты. Например, граниты Каменномогильского массива содержат до 120 г/т ниобия и до 10 — тантала, сконцентрированных в слюдах.

В заключение отметим, что в геохронологическом, геотектоническом, петрологическом отношениях формирование породных ассоциаций и рудных формаций УЩ охватывает весь протерозойский эон, рубежи которого: нижний — 2,5 и верхний — 0,56 млрд лет. Наиболее полно и разнообразно на УЩ представлены ассоциации пород и рудных формаций палеопротерозоя, что описано в статье и показано в таблице. Обнаружено большое сходство Волынского и Ингульского мегаблоков, в частности в них синхронно проявились интрузивно-магматические комплексы — коростенский в Волынском и корсунь-новомиргородский в Ингульском. Гранитоиды разного генезиса несут различную металлогеническую специализацию. С типичными кировоградскими гранитами генетически связаны золоторудные проявления (клинцовский тип), а с новоукраинскими — урановые рудопроявления. Во время мезо- (1,6—1,0 млрд лет) и неопротерозоя (1,0—0,56 млрд лет) в субплатформенных условиях формировались вулканогенно-осадочные толщи полесской и волынской серий на склонах щита. Не исключено, что в мезопротерозое завершилось формирование части разреза овручской серии (толкачевская свита). Данные Rb-Sr и K-Ar методов указывают на то, что начальные стадии метаморфизма или диагенез осадочных образований проходили на рубеже мезо-неопротерозоя. Нижняя возрастная граница овручской серии четко определяется по датам, полученным с помощью U-Pb метода по циркону из вулканитов збраньковской свиты (около 1,7 млрд лет).

Формирование геологических структур, к которым приурочены породные ассоциации и рудные формации, происходило при геосинклинальных, плитовых и плюмовых тектонических режимах. Следует отметить, что проблемы структурно-тектонических исследований объектов, к которым приурочены породные ассоциации и рудные формации Волынского, Кировоградского и Приазовского мегаблоков, особо актуальны. Успешное решение этих проблем раскроет объективные закономерности размещения месторождений благородных и редких металлов, а также алмазоносных формаций УЩ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Артеменко Г.В., Татаринова Е.А., Бородыня Б.В., Довбуш Т.И.* Возраст интрузий Салтычанского антиклинория // Мінерал. журн. — 2003. — **25**, № 2/3. — С. 93—96.
2. *Бєлєвцев Я.М., Рудницький П.М., Сухинін О.М. та ін.* Про стратиграфію та структуру центральної частини Українського щита // Геол. журн. — 1971. — № 2. — С. 114—128.
3. *Верхогляд В.М.* Возрастные этапы магматизма Коростенского плутона // Геохимия и рудообразование. — 1995. — Вып. 21. — С. 34—47.
4. *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.
5. *Кривдик С.Г., Ткачук В.И.* Петрология щелочных пород Украинского щита / Ин-т геохимии и физики минералов. — Киев : Наук. думка, 1990. — 408 с.
6. *Пономаренко А.Н., Лесная И.М., Минеева В.Н., Шумлянский Л.В.* К вопросу о возрасте чарнокитоидов ташлыкского комплекса (Ингульский район, УЩ) // Тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф. "Стратиграфия, геохронология и корреляция нижнедокембрийских породных комплексов фундамента Восточно-Европейской платформы" (31 мая — 4 июня 2010 г., Киев). — Киев : Информ.-издат. отдел УкрГГРИ, 2010. — С. 183—184.
7. *Скобелев В.М., Яковлев Б.Г., Галий С.А. и др.* Петрогенезис никеленосных габброидных интрузий Волынского мегаблока Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1991. — 140 с.
8. *Степанюк Л.М., Андрієнко О.М., Довбуш Т.І., Бондаренко В.К.* Вік формування порід Новоукраїнського масиву // Мінерал. журн. — 2005. — **27**, № 1. — С. 44—50.
9. *Щербак Д.Н.* Геохронология эпох активизации урана // Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. — Киев : Наук. думка, 1995. — С. 208—216.

10. *Щербак Д.Н., Пономаренко А.Н., Макаренко И.Д.* Геохронология гранитоидов Ингуло-Ингулецкого мегаблока Украинского щита // Геохимия и рудообразование. — 1995. — Вып. 21. — С. 74—88.
11. *Щербак Н.П., Артеменко Г.В., Лесная И.М. и др.* Геохронология раннего докембрия Украинского щита. Протерозой. — Киев : Наук. думка, 2008. — 238 с.
12. *Щербак Н.П., Артеменко Г.В., Швайка И.А. и др.* Палеоархейский возраст (3,56 млрд лет) тоналитовых гнейсов Приазовского мегаблока и проблемы алмазоносности восточной части Украинского щита // Мінерал. журн. — 2011. — **33**, № 4. — С. 67—72.
13. *Щербак Н.П., Загнитко В.Н., Артеменко Г.В., Бартницкий Е.Н.* Геохронология крупных геологических событий в Приазовском блоке УЩ // Геохимия и рудообразование. — 1995. — Вып. 21. — С. 112—129.
14. *Щербаков И.Б., Рябоконь В.В., Минеева В.Н.* О валидности ташлыкского комплекса // Там же. — 2004. — Вып. 22. — С. 67—71.
15. *Stepanyuk L., Claesson S., Bibikova E., Bogdanova S.* Sm-Nd Crustal Ages along the Eurobridge Transect in the West Ukrainian Shield // Геофиз. журн. — 1998. — **20**, № 4. — P. 118—120.

Надійшла 04.05.2012

М.П. Щербак, О.М. Пономаренко,
І.М. Лісна, Л.С. Осьмачко

ПОРІВНЯЛЬНА ГЕОХРОНОЛОГІЯ ПОРОДНИХ АСОЦІАЦІЙ ТА РУДНИХ ФОРМАЦІЙ ПРОТЕРОЗОЙСЬКОГО ЕОНА (2,5—1,6 МЛРД РР.) МЕГАБЛОКІВ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА

У статті представлена порівняльна геохронологія породних асоціацій та рудних формацій Волинського, Інгульського і східної частини Приазовського мегаблоків Українського щита. Ці блоки прийнято вважати типово протерозойськими, хоча багато дослідників вважають архейським фундамент у їхніх межах. Інші мегаблоки — архейські, в яких також проявлені процеси протерозойської активізації, найбільш потужної на Українському щиті, 2,0 ± 0,1 млрд рр. тому. У цей час у всіх мегаблоках, окрім Середньопридніпровського, формуються гранітоїди близького мінерального складу — житомирські, кіровоградські, уманські, новоукраїнські та ін., відбувається стабілізація мегаблоків, окрім тих блоків, що ми розглядаємо, в яких 1800—1720 млн рр. тому проявилась повторна тектоно-магматична активізація. У Волинському мегаблоці відбувається становлення великого багатофазного Коростенського масиву, в Інгульському в цей час формується анортозит-рапаківігранітна асоціація порід Корсунь-Новомиргородського плутону, у східній частині Приазов'я відбулося становлення ультраосновних і лужних порід октябрського та південно-кальчицького комплексів, а також лужних гранітів кам'яномогильського комплексу. У протерозойських мегаблоках Українського щита для цього етапу характерні інтенсивна розломна та плюмова тектоніка, утворення рудних формацій, пов'язаних з процесами альбітизації, мікроклінизації, окварцювання, утворення уранових, золоторудних, титаномагнетитових та рідкісноземельних родовищ.

M.P. Shcherbak, O.M. Ponomarenko,
I.M. Lisna, L.S. Os'machko

COMPARATIVE GEOCHRONOLOGY OF PROTEROZOIC (2.5—1.6 GA) ROCK ASSOCIATIONS AND ORE FORMATIONS OF THE UKRAINIAN SHIELD MEGABLOCKS

Comparative chronostratigraphy of the Ukrainian Shield Proterozoic terrains (Volyn, Ingul and East Peri-Azov megablocks) is reported in the article. The rest of the terrains were formed in Archean and affected by Proterozoic processes most intensely manifested at 2.0 Ga when granitoid magmatism and to a lesser extent mafic and ultramafic magmatism occurred. In Early Proterozoic (2.1—2.0 Ga) migmatization and metamorphism of the rocks of the Teteriv series as well as intense granitoid magmatism (Zhytomyr complex) took place in the Volyn terrain. At the same time granitoids of Novoukrainka and Kirovograd complexes were formed in the Ingul terrain. At the same time granitoids of Novoukrainka and Kirovograd complexes were formed in the Ingul terrain. In the Peri-Azov terrain at this time were formed rocks of the Chernigiv complex, granosyenites of the Khlebodarivka complex; K-Na granites of the Saltychia and Anadol-Karatyuk complexes. Mafic magmatism at this stage is virtually absent. At 1960—2000 Ma the Osnytsk-Mikashevichy igneous belt that embraces wide range of intrusive rocks from peridotites to granite of the Osnytsk complex and comagmatic mafic and felsic volcanites of the Klesiv series were formed. Multiphase layered intrusions of the Buky complex were emplaced simultaneously. Between 1800 and 1740 Ma large Korosten plutonic anorthosite-rapakivi granite complex intruded Volyn terrain while in the Ingul terrain similar association of the Korsun-Novomyrgorod plutonic complex was formed and in the Eastern Peri-Azov terrain — ultramafic rocks and granitoids of the Oktyabrsky and Pivdenny Kalchyck complexes, alkaline granites of the Kamyani Mohyly complex and aplite that cuts ultramafic rocks Mriya pipe were formed. This stage is characterized by intensive meridional linearization and formation of numerous fractured mineralized zones. Accessory mineralization includes fluorite, topaz, zircon, grothite, thorite, apatite, zinnvaldite, turnerite, columbite, wolframite, garnet, barite, magnetite, ilmenite etc. Alkaline rocks are intensely metasomatized that led to formation of Ta-Nb mineralization in aplites and pegmatites. For instance, granites of Kamyany Mohyly massif contain up to 120 ppm of Nb and up to 10 ppm of Ta concentrated in micas. In general the Paleoproterozoic rock associations and ore formations are most completely and diversely represented in the Ukrainian Shield. Platform sediments of the Polissya Series and volcanites of the Volyn Series were formed during Mesoproterozoic and Neoproterozoic on the slopes of the shield.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 550.93 (477)

Л.М. Степанюк[1], Т.І. Довбуш[1], С.М. Бондаренко[1], В.О. Сьомка[1], О.В. Грінченко[2], С.Є. Скуратівський[2]

[1] 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

[2] Київський національний університет імені Тараса Шевченка
03022, м. Київ, Україна, вул. Васильківська, 90

УРАН-СВИНЦЕВА ГЕОХРОНОЛОГІЯ ПОРІД КАЛІЙ-УРАНОВОЇ ФОРМАЦІЇ ІНГУЛЬСЬКОГО МЕГАБЛОКУ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА

У статті наведено результати уран-свинцевого ізотопного датування порід калій-уранової формації Інгульського мегаблоку Українського щита. На прикладі Калинівського родовища, розташованого в межах Братсько-Олексіївського рудного району (Братський синклінорій), приблизно в 18 км на північний схід від м. Первомайськ, показано, що вік гранітів Лисогірського масиву (2029,1 ± 2,5 млн рр.), визначений уран-свинцевим ізотопним методом за акцесорним монацитом, практично співпадає з віком уранової мінералізації (2029 ± 6,2 млн рр.), встановленим тим самим методом за уранінітом. Це, разом з геологічними спостереженнями, вказує на послідовний та одноактний характер розвитку процесу уран-рідкісноземельного зруденіння калій-уранової формації, який починається формуванням гранітоїдів, проходить через стадію метасоматичних змін вмісних порід під впливом флюїдів і завершується формуванням зруденіння.

Вступ. Виробничими організаціями КП "Кіровгеологія" в межах Українського щита (УЩ) відкрито і розвідано декілька родовищ та рудопроявів калій-уранової формації, представлених постмагматичним рідкісноземельно-торій-урановим (REE-Th-U) типом. Як правило, родовища характеризуються комплексним зруденінням і відносно невеликими запасами [2]. Найбільш вивченими та відомими є об'єкти, що знаходяться в межах Братсько-Олексіївського рудного району (Братський синклінорій), розташованого в південно-західній частині Інгульського мегаблоку) [2]. REE-Th-U-Mo мінералізація гідротермально-метасоматичного типу поширена в калієвих метасоматитах і пегматоїдних гранітах. У районі виявлено три рудні поля — Лозоватсько-Калинівське, Корабельне та Південне.

Вмісні породи рудного району переважно представлені гранітоїдами, мігматитами та різноманітними за мінеральним складом гнейсами інгуло-інгулецької серії. Рудні зони мають, як правило, північно-західне простягання та утворені групою жилоподібних пегматоїдних тіл, що перемежовуються з останцями графіт-вмісних гнейсів. Потужність зон досягає перших десятків метрів. Виділяється цілий рудний район, в межах якого виявлено родовища (рудопрояви): Лозоватське, Калинівське, Південне, Корабельне, Виноградівське, Миколаївське та ін.

Особливості локалізації низки родовищ та проявів з REE-Th-U мінералізацією в межах Братського синклінорію вказують на універсальний процес їх формування і передбачають єдиний механізм рудоутворення, який, в свою чергу, зумовив об'ємну мобілізацію та міграцію рудогенних елементів із осередків генерації гранітної магми в екзоконтактові зони. Масштабна та фронтальна міграція в багатьох випадках спричиняє розубожування металу, тому його концентрація часто не відповідає промисловим вимогам. Порівнюючи родови-

© Л.М. СТЕПАНЮК, Т.І. ДОВБУШ, С.М. БОНДАРЕНКО, В.О. СЬОМКА, О.В. ГРІНЧЕНКО, С.Є. СКУРАТІВСЬКИЙ, 2012

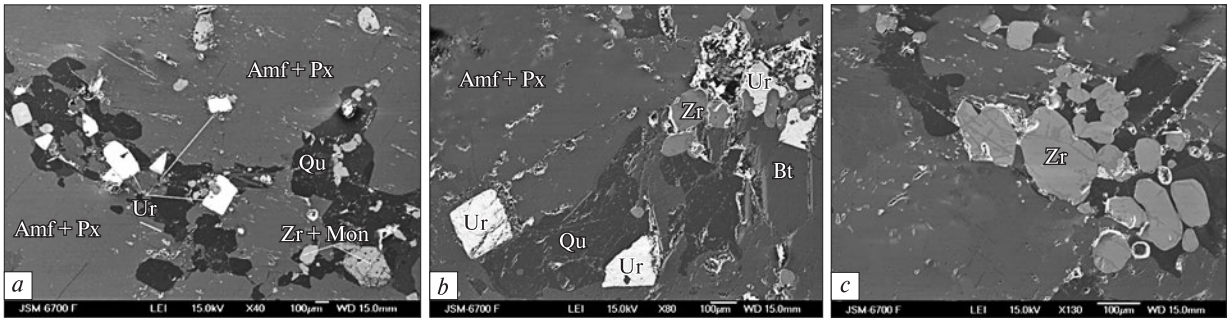

Рис. 1. Типові продуктивні асоціації в рудах Калинівського родовища: *a*, *b* — виділення уранініту серед кварцу в магнезіально-залізистих метасоматитах (Amf — амфібол, Bt — біотит, Mon — монацит, Px — піроксен, Qu — кварц, Ur — уранініт, Zr — циркон), *c* — скупчення циртоліту. Зображення в режимі *BSE*

Fig. 1. Typical productive associations in ores of Kalynivka deposit: *a*, *b* — segregations of uraninite among quartz in magnesian-ferrous metasomatites (Amf — amphibole, Bt — biotite, Mon — monazite, Px — pyroxene, Qu — quartz, Ur — uraninite, Zr — zircon), *c* — cyrtolite accumulations. The image in BSE mode

ща слід відзначити їх істотну взаємоподібність як за особливостями геологічної будови, так і за геофізичними характеристиками.

Згідно з геологічними даними, уранове зруденіння калій-уранової формації пов'язане з процесами ультраметаморфічної переробки порід гранулітової та амфіболітової фацій (кам'яно-костовацька та рощахівська світи інгуло-інгулецької серії). У більшості випадків зруденіння даного типу локалізується в зонах метасоматичних змін на контакті гранітоїдів з графітвмісними гнейсами. Рудні зони проявлені на ділянках поширення гідротермально-метасоматичних процесів, що мали досить різні температурні режими, від піроксенізації й амфіболітизації до мікроклінізації, біотитизації та окварцювання.

Головні рудні мінерали: уранініт (брегерит), настуран, кофініт, циртоліт, монацит, ксенотим, ортит, торогуміт. В рудних зонах також встановлено молібденіт, ільменіт, піротин, арсенопірит, льолінгіт, графіт, самородний вісмут.

Методи і об'єкти дослідження. Основним об'єктом дослідження є породна асоціація Калинівського родовища. Для визначення віку використали уран-свинцевий ізотопний метод. Вік гранітів визначали за акцесорним монацитом, урановo-рудної мінералізації — за уранінітом.

Хімічна підготовка зразків для мас-спектрометричного аналізу виконана за модифікованою методикою Кроу [3, 4]. Ізотопні дослідження свинцю та урану проведені на восьмиколекторному мас-спектрометрі MI-1201 AT в мультиколекторному статичному режимі; математична обробка експериментальних даних — за програмами Pb *Dat* і *ISOPLOT* [5, 6]. Похибки визначення віку наведені за 2σ. Як стандартний зразок для перевірки метрологічних характеристик методу використано стандарт циркону ІГМР-1 [1].

Геологічна ситуація. Калинівське родовище розміщене в Південнобузькій зоні розломів, приблизно в 18 км на північний схід від м. Первомайськ. Структурне положення родовища визначається приуроченістю його до Садовської тектоно-метасоматичної зони в межах Лисогірської брахіантикліналі. На родовищі виявлено дві рудні зони північно-західного простягання: Південно-Західна, що проходить по західному крилу брахіскладки, та Північно-Східна — вздовж східного [2]. Найбагатше зруденіння відзначено в мікроклінітах та метасоматитах, що контактують із графітовими гнейсами. Рудні мінерали представлені уранінітом, урановою черню, циртолітом, монацитом, ортитом, молібденітом.

Найбільш цікавими з точки зору рудоносності є магнезіально-залізисто-калієві метасоматити, які утворюються в приконтактових зонах внаслідок асиміляції гранітними розплавами графіт-піроксен-амфібол-біотитових плагіогнейсів. Метасоматити характеризуються надзвичайно мінливим кількісним складом породоутворювальних мінералів. З одного боку, це зумовлено зменшенням вмісту фемічних мінералів з віддаленням від контакту, а з другого — накладанням пізніших процесів мікроклінізації та окварцювання.

На ранніх стадіях акцесорна сингенетична уран-рідкісноземельна мінералізація утворюється в до- і навколорудних комплексах порід, представлених пегматоїдними гранітами. На пізніх стадіях утворюються гніздоподібно-про-

жилкові скупчення циртоліту (рис. 1, *c*), уранініту в асоціації з молібденітом (рис. 1, *a*, *b*).

Головні гіпогенні рудні мінерали урану та торію: уранініт (брегерит), настуран, кофініт, торит, торіаніт. В свою чергу, уран, окрім власних мінералів, фіксується в торогуміті (до 10 % UO_2), монациті (до 2 %), цирконі (до 0,5 %). Відповідно, торій концентрується в монациті, ортиті та брегериті. В ореолах локалізації уран-торієвої мінералізації досить часто спостерігаються молібденіт, ільменіт, піротин, арсенопірит, льолінгіт, герсдорфіт, кобальтин, графіт, самородний вісмут.

Для визначення часу протікання процесів петро- та рудогенезису нами датовано монацити із трьох гранітів Лисогірського масиву, відібраних в кар'єрі, розташованому в правому борті долини р. Чорний Ташлик, на південний захід від с. Любомирка. Кар'єром розкриті мігматити, плагіограніти, порфіроподібні граніти біотитові, часто гранатвмісні та апліт-пегматоїдні граніти. Для ізотопного датування із кар'єру було відібрано дві проби: ЛС-1/11 — гранодіорит порфіробластичний і ЛС-2/11 — граніт апліт-пегматоїдний. У корінних виходах гранітів лівого борту балки на південно-західній околиці с. Лиса Гора, ліворуч від автодороги до м. Первомайськ був відібраний апліт-пегматоїдний граніт, пр. ЛС-3/11.

Вік уранового зруденіння на Калинівському родовищі визначали за окремими кристалами уранініту, вилученого із декількох зон рудоносних кварц-біотит-амфібол-піроксен-мікроклінових метасоматитів, св. 0424.

Гранодіорит (пр. ЛС-1/11), складений (у об'ємних відсотках) плагіоклазом (~ 50) кварцом (~ 20), біотитом (>20), калішпатом (5—7), гранатом (4—5). Акцесорні мінерали представлені апатитом, цирконом, монацитом. Хімічний склад наведено в табл. 1. Структура порфіроподібна, основна маса — рівномірно-дрібнозерниста з середнім розміром зерен 1,2—1,8 мм, лепідогранобластова. Текстура гнейсоподібна.

Плагіоклаз утворює ідіо- та субідіоморфні таблитчасті кристали, часто містить пойкіліти округлого та ксеноморфного кварцу. Переважна більшість зерен без полісинтетичних двійників, а якщо вони присутні, то погано виражені. Плагіоклаз слабосерицитизований.

Біотит ідіоморфної форми, розмір зерен 0,8—1,5 мм, часто утворює скупчення, через які порода набуває плямистої текстури. Біотит бурий по *Ng* і коричневий, світло-коричневий по *Np*.

Кварц головним чином ксеноморфний, утворює окремі кристали розміром 1—1,2 мм та дещо дрібніші пойкілітові вростки у плагіоклазі.

Цирконі представлені добре ограненими кристалами декількох морфологічних типів: призматичними та коротко-, видовжено-призматичними до голчастих. За кольором відмічаються коричневі (зазвичай понад 0,1 мм, близько 1 %), коричнювато-рожеві (>98 %) та рожеві (дрібні поодинокі зерна). Переважно кристали мають складну будову, обумовлену наявністю в середині багатьох з них реліктів більш раннього світло-рожевого циркону. В

Таблиця 1. **Хімічний склад гранітів Лисогірського масиву та метасоматитів Калинівського родовища**
Table 1. **Chemical composition of granites of the Lysa Gora massif and metasomatites of Kalynivka deposit**

Номер з/п	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	$S_{заг}$	H_2O^-	В. п. п.	*Сума*
1	64,95	0,47	16,72	0,06	5,67	0,03	1,49	2,99	3,66	2,10	0,27	0,02	0,40	0,72	99,55
2	70,99	0,27	13,91	0,09	3,09	0,02	0,94	1,38	2,64	5,28	0,21	0,02	0,35	0,42	99,61
3	72,42	0,21	13,61	0,58	2,15	0,02	0,62	1,15	2,72	5,58	0,21	0,02	0,31	0,35	99,95
4	61,27	0,66	8,45	0,78	13,65	0,52	4,64	2,76	1,30	3,60	0,25	0,39	0,28	1,22	99,77
5	57,89	0,24	7,35	0,05	19,18	0,81	6,45	1,73	1,00	2,40	0,27	0,50	0,27	2,40	100,54

П р и м і т к а. 1—3 — граніти Лисогірського масиву (1, 2 — кар'єр, розташований на південний захід від с. Любомирка, пр. ЛС-1/11 та ЛС-2/11 відповідно; 3 — відслонення в балці на південно-західній околиці с. Лиса Гора, пр. ЛС-3/11); 4, 5 — метасоматити Калинівського родовища, пр. К-1/12, св. 0424, інт. 174,0 та К-2/12, св. 0424, інт. 174,3 відповідно.

N o t e. 1—3 — granites of the Lysa Gora massif (1, 2 — open pit to the southwest of Lubomyrka village, samples ЛС-1/11 and ЛС-2/11 accordingly; 3 — outcrop in ravine on southwest margin of the Lysa Gora village, sample ЛС-3/11); 4, 5 — metasomatites of Kalynivka deposit, samples K-1/12, borehole 0424, depth 174.0 and K-2/12, borehole 0424, depth 174.3 accordingly.

електромагнітній фракції трапляються поодинокі кристали з наростанням на голівках та/чи окремих ребрах білого циркону.

У шліфах циркони відмічаються в зернах біотиту, на контакті біотиту і плагіоклазу та в середині зерен плагіоклазу, зрідка кварцу.

Монацити утворюють пампушкоподібні кристали жовтого, зеленкувато-, буруватожовтого та бурого кольору. Світлі кристали прозорі, бурі — напівпрозорі, окремі зерна містять включення породоутворювальних і рудних мінералів. У шліфах монацити трапляються переважно в кварці та інтерстиціях.

Граніт апліт-пегматоїдний (пр. ЛС-2/11), складений (у об'ємних відсотках) плагіоклазом (~30), кварцом (25—30), калішпатом (25—30), біотитом (8—10), гранатом (<1). Акцесорні мінерали представлені апатитом, цирконом, монацитом. Хімічний склад наведено в табл. 1. Структура нерівномірнозерниста, дрібно-середньозерниста з середнім розміром зерен 1—3,5 мм, гранобластова, ділянками лепідогранобластова, пойкілітова, реліктова гіпідіоморфнозерниста. Деякі зерна до 4 мм. Структура неяснопорфіроподібна. Текстура гнейсоподібна.

Плагіоклаз представлений ксеноморфними, рідше таблитчастими зернами розміром 0,5—1,5 мм. Кристали сильно серицитизовані, особливо в центральній частині. На межі з мікрокліном інтенсивно розвиваються мірмекіти. Містить пойкілітові включення кварцу і зрідка біотиту. Двійники відсутні або слабо виражені.

Калішпат представлений таблитчастими зернами розміром від 0,5 до 4 мм, з недосконалою мікрокліновою ґраткою. Часто містить пертити округлого та таблитчастого сильносерицитизованого плагіоклазу розміром 0,1—0,3 мм, інколи відмічаються включення кварцу округлої форми.

Кварц переважно ксеноморфний з хвилястим загасанням.

Біотит представлений лусками розміром 0,1—0,2 мм, що розміщені рівномірно або утворюють невеликі (до 10 мм) скупчення. Забарвлення: *Ng* — буро-коричневе; *Np* — коричневе, світло-коричневе. Деякі зерна сильно озалізнені. По краях розвивається дрібнолускатий мусковіт. Значна частина біотиту слабохлоритизована. Такі хлоритизовані біотити утворюють стрічкоподібні скупчення, орієнтовані субпаралельно.

Циркони за морфологією та забарвленням подібні до циркону пр. гранодіориту ЛС-1/11, але кристали дещо дрібніші, менше трапляється коричневих, а рожевих виявлено лише декілька десятків. Як і кристали циркону з пр. ЛС-1/11, вони мають складну будову, обумовлену наявністю в середині багатьох з них реліктів більш раннього рожевого циркону. В електромагнітній фракції приблизно у 5 % кристалів відмічаються наростання білого циркону на голівках та окремих ребрах.

У шліфах циркони трапляються у плагіоклазі, кварці та інтерстиціях.

Монацити утворюють пампушкоподібні кристали зеленкувато-, бурувато-жовтого кольору, прозорі і напівпрозорі, окремі зерна містять включення породоутворювальних і рудних мінералів. У шліфах монацити трапляються переважно в інтерстиціях, зрідка в середині калішпату та кварцу.

Граніт апліт-пегматоїдний (пр. ЛС-3/11), складений (у об'ємних відсотках) плагіоклазом (~30), кварцом (24—28), калішпатом (30—32), біотитом (7—10), мусковітом (<1), гранатом (поодинокі зерна). Акцесорні мінерали представлені апатитом, цирконом, монацитом. Хімічний склад наведено в табл. 1. Структура гранобластова, реліктова гіпідіоморфнозерниста. Текстура гнейсоподібна.

Плагіоклаз ксеноморфний, зрідка відмічаються таблитчасті зерна. Кристали зазвичай сильно серицитизовані, особливо в центральній частині. На межі з мікрокліном розвиваються мірмекіти. Містить пойкілітові включення кварцу, зрідка біотиту.

Калішпат в основному не ґратчастий, а ксеноморфний, зрідка трапляються таблитчасті зерна.

Кварц ксеноморфний, хвилясто загасає. Відмічено дві генерації кварцу. Кварц першої генерації представлений ксеноморфними зернами з хвилястим загасанням, розмір яких 0,5—2 мм, другої — дрібні (0,1—0,2 мм) зерна, що утворюють шліри і лінзоподібні скупчення.

Біотит представлений лусками розміром 0,4—0,6 мм, що розміщені рівномірно або утворюють невеликі скупчення. Забарвлення: *Ng* — буро-коричневе; *Np* — коричневе, світло-коричневе. Зрідка в зростанні трапляється мусковіт, який, можливо, замістив біотит.

Циркони представлені добре ограненими кристалами декількох морфологічних типів: призматичними, коротко- та видовжено-приз-

матичними. Огранення кристалів добре розвинене, обумовлене поєднанням граней тупої та декількох гострих біпірамід та обох граней призматичного поясу, розвинених приблизно однаково. За кольором відмічаються (в неелектромагнітній фракції) коричневі (найбільш великі зерна, близько 60 %), коричнювато-рожеві (близько 40 %) та рожеві (дрібні поодинокі зерна). В електромагнітній фракції переважають (понад 80 %) бурі, бурувато-білі непрозорі кристали, досить поширеними є зерна з наростаннями білого (бурувато-білого) циркону на голівках та/чи ребрах. На зламах окремих коричневих і коричнювато-рожевих кристалів відмічаються ядра світло-рожевого циркону.

У шліфах цирконі трапляються в плагіоклазах, кварці, калішпаті та інтерстиціях.

Монацити представлені пампушкоподібними та сплющеними кристалами зеленувато-, бурувато-жовтого та бурого забарвлення, прозорі і напівпрозорі, зрідка зерна містять включення породоутворювальних і рудних мінералів. У шліфах монацити трапляються переважно в інтерстиціях, зрідка в середині калішпату та кварцу.

Кварц-біотит-амфібол-піроксен-мікроклінові метасоматити. Метасоматити на різних рівнях розрізу глибоких свердловин простежуються у напрямі від контакту пегматитових тіл з вмісними породами до їх осьової частини на відстані від 0,1 до 1 м. Вони характеризуються надзвичайно мінливим хімічним складом, що, вірогідно, обумовлено значними варіаціями кількісних співвідношень між породоутворювальними мінералами. З одного боку, це зумовлено зменшенням вмісту фемічних мінералів по мірі віддалення від контакту, а з другого — накладанням більш пізніх процесів мікроклінізації та окварцювання. У шліфах, відібраних з різних ділянок приконтактових метасоматитів, вміст мінералів змінюється у дуже широких межах, %: Hyp — 5—60, Cum — 5—60, Bt — 2—20, Mi — 5—80, Olg — 2—70, Qu — 3—70. Хімічний склад наведено в табл. 1.

Темноколірні мінерали метасоматитів представлені ферогіперстеном, кумінгтонітом та біотитом.

Ферогіперстен у "свіжому вигляді" досить рідкісний. Він інтенсивно заміщується кумінгтонітом. Частіше за все зберігається тільки центральна частина порфіробластів ортопіроксену. Незмінені кристали спостерігаються тільки у вузькій (0,1 м) приконтактовій зоні. Форма виділень ромбічного піроксену (найчастіше) — таблитчасті кристали. В одиничних випадках у шліфах трапляються чіткі гексагональні розрізи. Ферогіперстен у приконтактових зонах у гнейсах утворює ксеноморфні зерна та їх скупчення з пойкілобластами плагіоклазу. Ортопіроксену властивий помітний плеохроїзм від безбарвного, рідше слабко зеленкувато-голубуватого кольору по *Ng* до ніжно-рожевого по *Np*. За хімічним складом піроксен відноситься до ферогіперстену ($f = 63—65$).

Кумінгтоніт є найпоширенішим темноколірним мінералом у метасоматитах. Утворюється виключно за рахунок ферогіперстену і заміщує його, розпочинаючи з периферії кристалів. За часткового заміщення окремих порфіробластів кумінгтоніту він утворює вузькі (0,3—0,4 мм) периферичні облямівки з видовжено-призматичних кристалів. В округлих і еліпсоподібних виділеннях таке поєднання ферогіперстену та кумінгтоніту зовні нагадує оцелярову структуру. Для ділянок масового скупчення ферогіперстену характерний найінтенсивніший прояв процесу його заміщення, аж до утворення суцільних кумінгтонітових тонко- сплутановолокнистих агрегатів з більш рідкісними дрібними виділеннями у вигляді снопів і розеток. Здебільшого процес заміщення відбувається в межах одного зерна. По кумінгтоніту часто розвивається біотит, а в зонах катаклазу ортопіроксен піддається заміщенню дрібнозернистими агрегатами кварцу та карбонату.

Біотит представлений пластинками та лусочками розміром від 0,1 до 3,0 мм в довжину; більші індивіди часто інтенсивно деформовані. У лейкократових зонках біотит утворює мономінеральні гломеробластові скупчення до 8,0 мм в поперечнику. Вміст мінералу в середньому не перевищує 2—3 % об'єму породи. Біотит заміщує кумінгтоніт і розвивається у вигляді найтонших облямівок по периферії повністю кумінгтонізованих порфіробластів ферогіперстену.

За характером плеохроїзму можна виділити два різновиди біотитів. Перший з них плеохроює від світло-коричневого до чорно-бурого кольору і приурочений до ділянок породи, де світлі мінерали в основному представлені кварцом і плагіоклазом. Біотит другого різновиду плеохроює від блідо-солом'яного до тем-

Таблиця 2. **Результати мікрозондового аналізу уранінітів Калинівського родовища, мас. %**

Table 2. **Results of microprobe analysis of uraninites from Kalynivka deposit, mas. %**

Компонент	1	2	3	4	5	6
SiO_2	0,01	0,25	0,04	0,02	0,05	0,24
PbO	21,35	20,06	17,66	18,79	19,17	20,52
UO_2	64,73	63,95	67,47	66,45	67,28	65,97
ThO_2	8,30	8,75	7,92	8,08	8,03	9,28
CaO	0,02	0,27	0,13	0,05	0,53	0,31
P_2O_5	0,03	0,03	0,02	0,00	0,05	0,00
Y_2O_3	0,51	0,95	1,53	0,86	1,78	0,20
Ce_2O_3	0,27	0,43	0,12	0,20	0,18	0,14
MnO	0,00	0,05	0,29	0,01	0,54	0,06
FeO	0,00	0,09	0,68	0,03	0,42	0,28
Σ	95,22	94,83	95,86	94,49	98,03	97,00

П р и м і т к а. Аналізи 1—6 виконані на приладі *JXA*-8200 в Технічному центрі НАН України (аналітик В.Б. Соболєв).

N o t e. Analyses 1—6 are performed on *JXA*-8200 in Technical centre of NAS of Ukraine (V.B. Sobolev as analyst).

но-зеленого кольору. Він розвивається по кумінгтоніту, а також утворює облямівки навкруги його агрегатів у ділянках, де салічна складова метасоматитів представлена кварцом та мікрокліном.

В еволюційному ряду вмісні плагіогнейси → кристалосланці → приконтактові магнезіально-залізисто-калієві метасоматити → пегматити послідовно збільшується коефіцієнт залізистості для біотитів: 47,2—47,8; 60,3—66,8; 67,6—71,1 відповідно.

Плагіоклаз представлений дрібно- та середньозернистими різновидами. Ізометричні зерна (розміром від 0,5 до 1,5 мм) складають основну масу метасоматитів безпосередньо в приконтактовій зоні і за складом відповідають олігоклазу (Ан = 26—30 %). З віддаленням від контакту зерна плагіоклазу збільшуються до 2,5—7,0 мм, а вміст анортитової складової знижується до 19 %. Форма кристалів стає короткотаблитчастою з контурами, кородованими кварцом. Нерідко плагіоклаз руйнується під впливом катаклазу на дрібні уламки.

Мікроклін з приконтактових метасоматитів не відрізняється від такого з метасоматитів іншого типу — мікроклінових пегматитів.

Пегматити найбільш інтенсивно проявлені у контакті з рудоносними магнезіально-залізистими метасоматитами. Макроскопічно це грубозернисті порфіробластові породи біотит-плагіоклаз-кварц-мікроклінового складу з пегматоїдною структурою, місцями катакластичною. Дроблені уламки плагіоклазу і кварцу в основному виповнюють інтерстиції між порфіробластами мікрокліну. Серед відібраних нами зразків пегматитів майже немає таких, де б в тій чи іншій мірі не спостерігалася на-

Таблиця 3. **Вміст урану, свинцю та ізотопний склад свинцю в монацитах із гранітів Лисогірського масиву**

Table 3. **Contents of uranium, lead and isotopic composition of lead in monazites from granites of the Lysa Gora massif**

Фракція мінералу	Вміст, ppm		Ізотопні співвідношення					Вік, млн рр.		
	U	Pb	$\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}$	$\frac{^{206}Pb}{^{207}Pb}$	$\frac{^{206}Pb}{^{208}Pb}$	$\frac{^{206}Pb}{^{238}U}$	$\frac{^{207}Pb}{^{235}U}$	$\frac{^{206}Pb}{^{238}U}$	$\frac{^{207}Pb}{^{235}U}$	$\frac{^{207}Pb}{^{206}Pb}$
Пр. ЛС-1/11, кар'єр, на північний схід від с. Лиса Гора										
1. Зел.-Ж.	14561	13825	62500	7,9828	1,4672	0,60860	10,505	3064	2480	2031,4
2. Зел.-Ж.	15167	9878	99900	7,9917	1,4479	0,41545	7,1672	2240	2132	2030,5
Пр. ЛС-2/11, кар'єр, на північний схід від с. Лиса Гора										
1. Зел.-Ж.	12802	11506	31550	7,9700	1,2018	0,53133	9,1703	2747	2355	2031,3
2. Зел.-Ж.	7322	6112	30300	7,9707	1,2368	0,49950	8,6190	2612	2299	2030,9
Пр. ЛС-3/11, південно-західна околиця с. Лиса Гора										
Св.-С., блискучі	10648	10725	10030	7,9258	0,93406	0,52971	9,1277	2740	2351	2028,4
Зел.-Ж., ямчасті	12067	10935	17240	7,9548	0,89063	0,46582	8,0328	2465	2235	2029,7
Зел.-Ж., <0,05	8067	8190	57100	7,9949	0,90942	0,52783	9,0951	2732	2348	2028,4
Зел.-Ж., <0,02	9827	7172	9440	7,9202	0,87897	0,37233	6,4162	2040	2034	2028,5

П р и м і т к а. 1, 2 — розмірні фракції, отримані шляхом скочування кристалів по похилій площині. Зел.-Ж. — зеленкувато-жовтий, Св.-С. — світло-салатовий. Поправка на звичайний свинець уведена за Стейсі та Крамерсом на вік 2030 млн рр.

N o t e. 1, 2 — size fractions separated by moving of crystals on inclined plane. Зел.-Ж. — green-yellow; Св.-С. — light-green. The correction for common lead is entered according to Stasy and Krammers for the age of 2030 Ma.

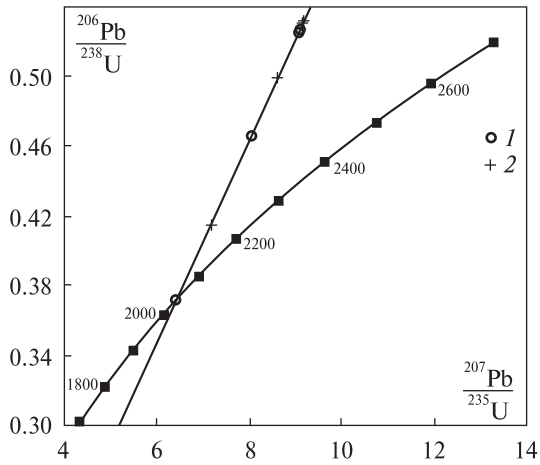

Рис. 2. Уран-свинцева діаграма з конкордією для монациту із гранітів Лисогірського масиву: *1* — пр. ЛС-3/11, південно-західна околиця с. Лиса Гора; *2* — пр. ЛС-1/11 та ЛС-2/11, кар'єр, на північний схід від с. Лиса Гора. *Вік монациту*, млн рр.: *1* — 2028.8 ± 3.3, *2* — 2030.2 ± 0.8. Вік, розрахований за усіма наведеними в табл. 2 даними, — 2029,1 ± 2,5 млн рр.

Fig. 2. Uranium-lead diagram with concordia for monazite from granites of the Lysa Gora massif: *1* — sample ЛС-3/11, southwest margin of the Lysa Gora village; *2* — samples ЛС-1/11 and ЛС-2/11, open pit in the northeast margin of the Lysa Gora village. *Monazite age dating*, Ma: *1* — 2028.8 ± 3.3; *2* — 2030.2 ± 0.8. Age values are calculated on the basis of results summarized in Table 2 and equal to 2029.1 ± 2.5 Ma

кладена мікроклінізація. В інтенсивно калішпатизованих ділянках вміст мікрокліну досягає 60—90 % об'єму породи.

Мікроклін представлений як самостійними виділеннями розміром до 1,5 см, так і у вигляді антипертитових включень (розміром 0,08—0,3 мм) у плагіоклазі. Самостійні кристали мікрокліну наповнені тонкими та короткими черв'якоподібними пертитовими включеннями

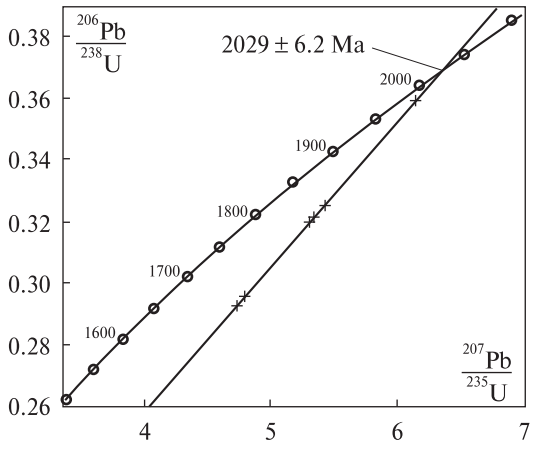

Рис. 3. Уран-свинцева діаграма с конкордією для кристалів уранініту із рудних зон Калинівського родовища

Fig. 3. Uranium-lead diagram with concordia for uraninite crystals from ore zones of the Kalynivka deposit

альбіту і часто містять округлі порфіробластичні включення олігоклазу (розміром 0,1—0,5 мм) з тонкою облямівкою альбіту по периферії зерен.

Плагіоклаз має склад олігоклазу (№ 21-22). Представлений олігоклаз кородованими табличками, співрозмірними з виділеннями мікрокліну, але переважають дрібні (0,6—1,3 мм) ксеноморфні зерна в інтерстиціях великих виділень калішпату. Зустрічаються також агрегати до 1,0 см у поперечнику, в яких дрібний плагіоклаз асоціює з співрозмірними табличками біотиту та кварцу. На контакті з мікрокліном в олігоклазі утворюються мірмекітові виділення кварцу.

Біотит іноді фіксується у вигляді окремих дрібних резорбованих лусок. Як правило, утворює пластинчасті агрегати до 2,0 см в попе-

Таблиця 4. **Вміст урану, свинцю та ізотопний склад свинцю в уранінітах Калинівського рудопрояву, пр. UO2-11**
Table 4. **Contents of uranium, lead and isotopic composition of lead in uraninites of the Kalynivka deposit, sample UO2-11**

Вміст, мг		Ізотопні співвідношення					Вік, млн рр.		
U	Pb	$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{206}Pb/^{207}Pb$	$^{206}Pb/^{208}Pb$	$^{206}Pb/^{238}U$	$^{207}Pb/^{235}U$	$^{206}Pb/^{238}U$	$^{207}Pb/^{235}U$	$^{207}Pb/^{206}Pb$
47,7	17,2	1000000	8,0652	23,213	0,358944	6,14188	1977	1996	2016,0
102,3	30,1	12940	8,4517	20,377	0,293003	4,74303	1657	1775	1917,1
67,6	22,0	136990	8,2522	22,688	0,324273	5,41912	1811	1888	1974,0
31,0	9,1	1000000	8,5128	23,009	0,295089	4,78372	1667	1782	1919,7
79,3	25,5	1000000	8,3167	22,589	0,320858	5,32414	1794	1873	1961,4
84,3	27,0	117650	8,3202	23,474	0,32001	5,30343	1790	1869	1959,1

П р и м і т к а. Поправка на звичайний свинець уведена за Стейсі і Крамерсом на вік 2030 млн рр.
N o t e. The correction for common lead is entered according to Staisy and Krammers for the age of 2030 Ma.

речнику, в яких окремі індивіди часто пластично деформовані. Із усіх проаналізованих біотитів він є найбільш залізистим (*f* до 71 %).

Уранініт (U, Th, REE, Pb Ca)O_{2+x} є головним гіпогенним урановим мінералом в уранових рудах Калинівського родовища. Просторово він тяжіє до зон локального кремній-кварцового метасоматозу, де утворює стійкі парагенезиси з монацитом, цирконом інколи з ксенотимом. У пегматоїдних гранітах асоціації згаданих вище мінералів досить рівномірно розподілені в породі, що свідчить про їх акцесорний характер. Не виключено існування декількох генерацій оксиду урану. Переважають головним чином субідіоморфні виділення уранініту. В залежності від зрізу спостерігаються: прямокутники (видовжені, ізометричні), трикутники, складні за формою агрегати, грані в яких заокруглені (рис. 1). Розміри їх мають практично сталі значення від 0,02 до 0,3 мм в поперечнику, зрідка до 1,5 мм. У безпосередній близькості від зерен уранініту разом зі зміною кольору вмісних мінералів спостерігаються також структури радіального розтріскування. В ореолах дії радіоактивного опромінення інтенсивно розвиваються пірит та галеніт. Мінерал часто насичений емульсійною вкрапленістю галеніту, що дозволяє припускати його часткову перекристалізацію, внаслідок чого частина винесеного в процесі метасоматозу радіогенного свинцю випала у вигляді сульфіду свинцю.

Встановлені окремі факти заміщення уранініту неідентифікованими мінералами, серед яких зустрічаються фази, близькі за хімічним складом до вторинних гідроксидів та силікатів урану.

За даними мікрозондового аналізу, уранініт належить до Th-вмісного різновиду — брегериту (табл. 2). Вміст торію в ньому змінюється від 7,92 до 9,28 мас. %, діоксиду урану — від 63,95 до 67,47, оксиду свинцю — від 17,66 до 21,35. Типовими елементами-домішками в уранініті є рідкісноземельні елементи (до 0,3—2 мас. %) з переважанням елементів ітрієвої групи. Серед інших елементів-домішок присутні кальцій, залізо, марганець, кремній.

Результати датування та їх обговорення. Результати визначення вмісту урану, свинцю та ізотопного складу свинцю в монацитах наведені в табл. 3.

Монацити із гранітоїдів, відкритих кар'єром, за верхнім перетином лінії регресії, розрахованої для монацитів обох проб гранітоїдів (ЛС-1/11 і ЛС-2/11), мають вік 2030,2 ± ± 0,8 млн рр. (рис. 2). Практично аналогічний вік отримано і для монацитів, вилучених із апліт-пегматоїдних гранітів (пр. ЛС-3/11), поширених на південно-західній околиці с. Лиса Гора — 2028,8 ± 3,3 млн рр. (рис. 2). Вік монацитів, розрахований за усіма наведеними у табл. 3 результатами, становить 2029,1 ± ± 2,5 млн рр. (рис. 2).

Враховуючи, що монацити містять включення породоутворювальних мінералів, а в протолочці зрідка спостерігаються їх зростання з польовими шпатами та переважне знаходження зерен монациту в інтерстиціях, можна з великою долею вірогідності припустити, що монацит кристалізувався на завершальному етапі гранітоутворення і його вік відображає вік граніту.

Згідно з результатами проведених нами ізотопно-геохімічних досліджень окремих кристалів уранініту із рудоносних кварц-біотит-амфібол-піроксен-мікроклінових метасоматитів, вік уранового зруденіння на Калинівському родовищі, за верхнім перетином конкордії лінією регресії, розрахованою за усіма зернами уранініту (табл. 4), складає 2029 ± 6,2 млн рр. (рис. 3).

Таким чином, результати геологічних спостережень та уран-свинцевого ізотопного датування свідчать про послідовний та одноактний характер розвитку процесу уран-рідкісноземельного зруденіння калій-уранової формації, який починається формуванням гранітоїдів, проходить через стадію метасоматичних змін вмісних порід під впливом флюїдів і завершується формуванням зруденіння.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Бартницкий Е.Н., Бибикова 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.
2. *Белевцев Я.Н., Коваль В.Б., Бакаржиев А.Х. и др.* Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений. — Киев : Наук. думка, 1995. — С. 134—136.
3. *Геохронологическая* шкала докембрия Украинского щита / Н.П. Щербак, Г.В. Артеменко, Е.Н. Бартницкий и др. — Киев : Наук. думка, 1989. — 144 с.
4. *Krough T.E.* A law contamination method for hedrotermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determination // Geochim.

et cosmochim. acta. — 1973. — **37**, No 3. — P. 485—494.
5. *Ludwig K.R.* Pb Dat for MS-DOS, version 1.06 // U.S. Geol. Surv. Open-File Rept. 88-542. — 1989. — P. 40.
6. *Ludwig K.R.* ISOPLOT for MS-DOS, version 2.0 // U.S. Geol. Surv. Open-File Rept. 88-557. — 1990. — P. 38.

Надійшла 18.06.2012

Л.М. Степанюк, Т.И. Довбуш, С.Н. Бондаренко, В.А. Семка, А.В. Гринченко, С.Е. Скуратовский

УРАН-СВИНЦОВАЯ ГЕОХРОНОЛОГИЯ ПОРОД КАЛИЙ-УРАНОВОЙ ФОРМАЦИИ ИНГУЛЬСКОГО МЕГАБЛОКА УКРАИНСКОГО ЩИТА

В статье приведены результаты уран-свинцового изотопного датирования пород калий-урановой формации Ингульского мегаблока Украинского щита. На примере Калиновского месторождения, расположенного в Братско-Алексеевском рудном районе (Братский синклинорий), приблизительно в 18 км на северо-восток от г. Первомайск, показано, что возраст гранитов Лысогорского массива (2029,1 ± 2,5 млн лет), определенный уран-свинцовым изотопным методом по акцессорному монациту, практически совпадает с возрастом урановой минерализации (2029 ± 6,2 млн лет), установленным тем же методом по уранините. Это, вместе с геологическими наблюдениями, указывает на последовательный и одноактный характер развития процесса уран-редкоземельного оруденения калий-урановой формации, который начинается формированием гранитоидов, проходит через стадию метасоматических изменений вмещающих пород под влиянием флюидов и завершается формированием оруденения.

L.M. Stepanyuk, T.I. Dovbush, S.M. Bondarenko, V.O. Syomka, O.V. Grinchenko, S.E. Skyrativsky

URANIUM-LEAD GEOCHRONOLOGY POTASSIUM-URANIUM FORMATION ROCKS OF THE INGUL MEGABLOCK, THE UKRAINIAN SHIELD

Some deposits and ore manifestations of potassium-uranium formation have been discovered on the Ukrainian Shield. These deposits are related to postmagmatic rare-earth-thorium-uranium (TR-Th-U) type. As a rule, deposits are characterized by complex mineralization and rather small reserves. The deposits and ore manifestation of Bratske-Oleksiivka mining region (Bratske synclinorium) that is located in the southwest part of Ingul megablock are among the most investigated ones. TR-U-Th-Mo mineralization of hydrothermal-metasomatic type occurred in potasic metasomatites and pegmatitic granites. Three ore fields — Lozuvatka-Kalynivka, Korabelne and Yuzhne — have been outlined in this region. This paper represents uranium-lead isotopic dating of rocks of potassium-uranium formation of the Ingul megablock, the Ukrainian Shield. On an example of Kalynivka deposit, that is located in Bratske-Oleksiivka ore region (Bratske synclinorium), about 18 km northeastwards of Pervomaiske, it is shown, that the age of granite formation of the Lysa Gora massif (2029.1 ± 2.5 Ma established by uranium-lead isotopic method on accessory monazite), practically coincides with the age of uranium mineralisation (2029 ± 6.2 Ma by uranium-lead isotopic method on uraninite). This fact, taken together with geological observations, indicates to successive and single-stage character of uranium-rare-earth mineralization in potassium-uranium formation, which starts form formation of granitoids with following stage of country rocks metasomatic alterations under the effect of fluids and is completed by mineralization stage.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 550.4:552.3(477)

І.А. Самборська

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

ГЕОХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ТА РУДНА СПЕЦІАЛІЗАЦІЯ АРХЕЙСЬКИХ КУМУЛЯТИВНИХ ПЕРИДОТИТІВ СЕРЕДНЬОПРИДНІПРОВСЬКОГО МЕГАБЛОКУ (УКРАЇНСЬКИЙ ЩИТ)

Розглянуто деякі мінералогічні, текстурно-структурні та геохімічні характеристики архейських ультрабазитів Сурської зеленокам'яної структури і розшарованої Олександрівської інтрузії Середньопридніпровської граніт-зеленокам'яної області. Для порівняння використано результати 80 хімічних аналізів ультрабазитів — це матеріали М.П. Семененка, Л.В. Бойка, І.Н. Бордунова, В.В. Сукача, М.М. Ільвицького, О.Б. Фоміна, Г.В. Артеменка. Всі хімічні аналізи були перераховані на суму 100 %. Виявлено, що кумулятивні перидотити Олександрівської інтрузії відрізняються від кумулятивних перидотитових коматиїтів Петрівської та Павлівської ділянок Сурської зеленокам'яної структури вмістом легко- і тугоплавких когерентних (Al, Ca, Ti, V, Zn, Fe, Mg, Co) і некогерентних (Sr) елементів, петрохімічними коефіцієнтами ($K_ф$, *mg*, *M/F*) та значеннями основних співвідношень (Al_2O_3/TiO_2, CaO/Al_2O_3, *M/F*, Mg/Fe, Cr/Al). Ультрабазити мають різну металогенічну спеціалізацію: інтрузивно-ультрабазитові слабо- та недиференційовані утворення Сурської зеленокам'яної структури перспективні на нікелеві руди, а кумулятивні перидотити розшарованої Олександрівської інтрузії та кумулятивні перидотитові коматиїти Сурської зеленокам'яної структури — на хром.

Вступ. Ультрабазити — це високомагнезіальні породи з низьким вмістом кремнезему, глинозему та лугів. Їх залізистість зазвичай становить 17—30 %. Вони сильно збіднені на легкоплавкі "базальтові" компоненти (Ca, Al, Ti, V, луги), тому їх часто називають деплетованими породами. Ультрабазити зазвичай серпентинізовані, флогопітизовані, карбонатизовані та амфіболітизовані, зрідка зустрічаються малозмінені. Вони поширені в різних структурах і мають вік від раннього докембрію до фанерозою (3,5—1,65 млрд рр.).

Архейські ультрабазити інтрузивно-ультрабазитової формації (дуніти, олівініти, гарцбургіти, лерцоліти, піроксеніти) на території Середньопридніпровського мегаблоку складають серед вулканітів зеленокам'яного комплексу конксько-верхівцевської та білозерської серій пластові тіла (доскладчасті, верхівцевський комплекс). Є й пізніші, приурочені до розломів (післяскладчасті, варварівський комплекс). Найбільші тіла (пластові інтрузії, лінзи та масиви) виділені у Сурській зеленокам'яній структурі (ЗС) (Петрівський, Правдинський, Карнаухівський, Миколаївський масиви, Павлівська та Сурсько-Михайлівська пластові інтрузії), а також у Чортомлицькій (Шолохівська, Новоіванівська, Новопавлівська, Чортомлицька ділянки), Верхівцевській (Алферівська та Варварівська пластові інтрузії), Білозерській (Західна ділянка) та інших ЗС [8]. За формою залягання виділяються невеликі сили потужністю до 30 м, великі інтрузії потужністю до 1,5 км і розшаровані інтрузії (диференційовані масиви) потужністю до 3000 м. Диференційовані масиви відомі в Сурській (Петрівський масив), Верхівцевській (Алферівська та Варварівська пластові інтрузії), Чортомлицькій ЗС. Кумулятивні інтрузивні ультрабазити описані М.М. Ільвицьким у Пів-

© І.А. САМБОРСЬКА, 2012

денно-Білозерському масиві Конксько-Білозерської ЗС [5] та автором в Олександрівській інтрузії [7].

Інтрузивні ультрабазити є перспективними породами на вкраплену мінералізацію Ni, Co, Cu та хромітове зруденіння з платиною.

Ультрабазити (перидотитові та піроксенітові коматиїти) коматиїт-толеїтової формації Середньопридніпровського мегаблоку трапляються серед метаморфізованих порід конксько-верхівцевської та білозерської серій. Коматиїти досліджувались Ю.Ір. Половинкіною, Є.Б. Наливкіною, З.І. Танатар-Бараш, Н.Ф. Дуднік, І.Б. Щербаковим, О.Б. Фоміним, О.Б. Бобровим, Б.І. Малюком, А.О. Сівороновим, А.Г. Смоголюк, В.В. Сукачем, М.М. Ільвицьким, Л.Г. Данилович та ін. Вони складають лавові потоки різної потужності, мають різний ступінь диференціації за текстурно-структурними ознаками, а іноді й мінеральним складом. У диференційованих потоках виділяються такі зони: нижня — кумулятивна, середня — кумуло-спініфекс і верхня — структури спініфекс.

Ультрабазити інтрузивної та вулканічної фаз вулканогенно-осадових товщ ЗС за складом комагматичні (або комплементарні), тобто виникли внаслідок диференціації єдиного магматичного розплаву. Вони утворюють вулкано-плутонічні асоціації [2, 4, 11, 12]. Геологічне положення ультрабазитів (пластоподібність, значна видовженість, згідне залягання у структурі синкліноріїв) не дозволяє відносити їх однозначно до вулканічних або інтрузивних утворень. Метаморфізовані кумулятивні перидотитові коматиїти і кумулятивні перидотити розшарованих інтрузій за текстурно-структурними ознаками та мінеральним складом практично не відрізняються. Та й характерна для вулканітів структура спініфекс не може бути надійним критерієм їх ефузивної природи. Структура спініфекс характерна і для крайових частин гіпабісальних перидотитових інтрузій (зони ендозакалки), яка утворюється внаслідок швидкої кристалізації оліві ну та піроксену [9]. Структура "псевдоспініфекс" формується внаслідок метаморфічних перетворень піроксенітів інтрузивної фації, а саме заміщення породоутворювального піроксену видовжено-призматичними й голчастими зернами тремоліту та голчасто-променевими агрегатами актиноліту. Тому, крім геологічного положення ультрабазитів, їх текстурно-структурних ознак і мінерального складу, слід також враховувати вміст у них петрогенних, рідкісних та рідкісноземельних елементів.

Петрогеохімічна характеристика архейських ультрабазитів Сурської ЗС і Олександрівської інтрузії Середньопридніпровського мегаблоку. З метою порівняння геохімічних характеристик ультрабазитів використано результати 80 хімічних аналізів — це матеріали М.П. Семененка, Л.В. Бойка, І.Н. Бордунова [8], В.В. Сукача і М.М. Ільвицького [10], О.Б. Фоміна [11] та Г.В. Артеменка [1]. Всі хімічні аналізи ультрабазитів були перераховані на суму 100 %.

Ультрабазити Сурської ЗС. Сурська ЗС розташована в центральній частині Середньопридніпровської граніт-зеленокам'яної області. Вона утворилась внаслідок докембрійського рифтогенезу 3200—2900 млн рр. тому. Її ультрабазити належать до коматиїт-толеїтової формації, а їх інтрузивні комагмати — до дуніт-гарцбургітової та габро-дуніт-піроксенітової формацій [2, 10].

Ультрабазити інтрузивної формації створюють у бортах структури ланцюгоподібну систему масивів: Петрівський, Правдинський, Карнаухівський і Миколаївський масиви, Павлівська та Сурсько-Михайлівська пластові інтрузії [8]. Аналіз даних дозволив дійти висновку, що хімічний склад ультрабазитів Петрівського, Правдинського, Миколаївського масивів та Сурсько-Михайлівської пластової інтрузії дещо різний (рис. 1; табл. 1).

Ультрабазити Петрівського масиву містять більше CaO і Al_2O_3, ніж Правдинського та

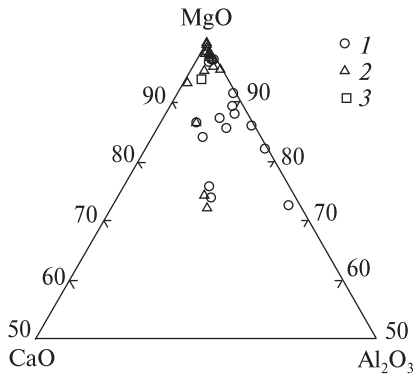

Рис. 1. Дискримінаційна діаграма CaO — Al_2O_3 — MgO для ультрабазитів інтрузивної фації Сурської ЗС: *1* — Петрівського, *2* — Правдинського, *3* — Миколаївського масивів

Fig. 1. The discrimination diagram CaO — Al_2O_3 — MgO for ultrabasites of intrusive facies of the Sura G.S.: *1* — Petrove, *2* — Pravda, *3* — Mykolaivka arrays

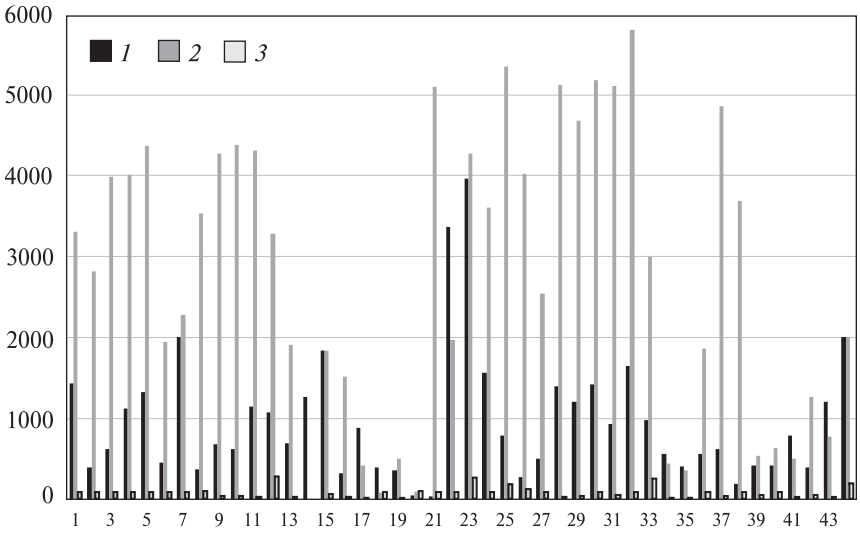

Рис. 2. Діаграма варіацій вмісту Cr (*1*), Ni (*2*), Co (*3*) в ультрабазитах Петрівського (зр. 1—19), Правдинського (зр. 20—35), Миколаївського (зр. 36, 37), Карнаухівського (зр. 38) масивів і Сурсько-Михайлівської пластової інтрузії (зр. 39—43) Сурської ЗС [8]

Fig. 2. The diagram of content variations of Cr (*1*), Ni (*2*), Co (*3*) in ultrabasites of Petrove (samples 1—19), Pravda (samples 20—35), Mykolaivka (samples 36, 37), Karnauchivka (sample 38) arrays and Sura-Mykchailivka sheet intrusion (samples 39—43) of the Sura G.S. [8]

Миколаївського масивів. Ультрабазити Правдинського масиву є найбільш магнезіальними. Ця їх особливість зумовлена наявністю породоутворювального малозалізистого олівіну — форстериту (Fo_{91-93}) [8].

Ультрабазити Петрівського масиву — це високомагнезіальні ($MgO_{сер}$ — 37,64 %, $K_{ф,сер}$ = = 24 % [8]), Al-недеплетовані та Ti-деплетовані різновиди (Al_2O_3/TiO_2 = 10—714). Мають високий вміст нікелю ($Ni_{сер}$ = 2567 ppm). Середній вміст Cr та Co (892,5 та 70 ppm відповідно) не перевищує кларк для ультраосновних порід, за О.П. Виноградовим [3].

Взагалі, ультрабазитам інтрузивної фації Сурської ЗС (45 хімічних аналізів [8]) властива висока магнезіальність (MgO — від 25 до 48,3 %, $MgO_{сер}$ = 38,8 %), низька залізистість ($K_{ф,сер}$ = 24 %), петрохімічний коефіцієнт

Таблиця 1. **Середній хімічний склад і петрохімічні коефіцієнти метаморфізованих інтрузивних ультрабазитів Сурської ЗС Середньопридніпровського мегаблоку (за [8])**

Table 1. **Average chemical composition and petrochemical coefficients of metamorphised intrusive ultrabasites of the Sura G.S. of the Middle-Dnieper megablock [8]**

Компонент	Петрівський масив	Правдинський масив	Сурсько-Михайлівська пластова інтрузія	Сурська ЗС
Кількість хімічних аналізів	19	16	5	45
SiO_2, %	44,07	41,50	**45,73**	43,03
TiO_2, %	0,12	0,05	**0,47**	0,13
Al_2O_3, %	**3,67**	1,34	**6,61**	3,11
MnO, %	0,12	0,12	**0,19**	0,13
MgO, %	37,64	**43,41**	24,85	38,76
CaO, %	2,03	0,21	**5,83**	2,08
FeO_{tot}, %	10,70	10,63	**15,30**	11,16
Na_2O, %	**0,29**	0,13	0,16	0,21
K_2O, %	0,08	0,03	**0,1**	0,06
Al_2O_3/TiO_2	**141,78**	44,40	15,46	37,52
CaO/Al_2O_3	**2,95**	1,18	0,89	1,97
M/F	3,54	**4,21**	1,63	3,73
$K_ф$, %	24	21	**39**	24,01
Cr, ppm	892,5	**1191**	643,3	944,4
Ni, ppm	2567	**3535**	741,8	**2779**
Co, ppm	69,7	10,5	**48,4**	78,8

П р и м і т к а. Жирним шрифтом виділені найвищі значення.

N o t e. The highest values are given in bold-type.

М.П. Семененка (M/F) варіює від 1,6 до 6,2 ($M/F_{сер}$ = 3,7), CaO/Al_2O_3 = 0,001—3,6. Середній вміст Ni становить 2779, Cr — 944, Co — 79 ppm.

Для ультрабазитів Петрівського (зр. 1—13), Правдинського (зр. 21—33), Миколаївського (зр. 36—37), Карнаухівського (зр. 38) масивів Сурської ЗС [8] характерний вміст Ni, вищий або рівний кларковому (рис. 2). Вищий від кларкового вміст Cr мають тільки три з 43 зразків (зр. 7, 22, 23).

Більша частина зразків ультрабазитів масивів (38 із 45) — це Al-недеплетовані та Ti-деплетовані різновиди ($Al_2O_3/TiO_2 \geq 16$).

Ультрабазити коматиїт-толеїтової формації в Сурській ЗС складають коматиїтові потоки (диференційовані, недиференційовані та слабодиференційовані). Диференційовані за текстурно-структурними ознаками, мінеральним і хімічним складом коматиїтові потоки встановлені на Петрівській [10], Правдинській, Карнаухівській [9] і Павлівській ділянках [1].

На Петрівській ділянці коматиїти формують п'ять диференційованих потоків. Потужність одного потоку — від 30 до 130 м. За вмістом MgO виділені перидотитові, піроксенітові та базальтові коматиїти [11]. Кумулятивні перидотитові коматиїти є найбільш магнезіальними (>30 % MgO) та знаходяться у нижній частині потоків. У верхній частині потоків — перидотитові та піроксенітові коматиїти, що мають структуру спініфекс або кумуло-спініфекс (таблитчастий або голчастий спініфекс, який створюють скелетні виділення серпентинізованого олівіну та піроксену).

Кумулятивні перидотитові коматиїти Петрівської ділянки мають порфіроподібну текстуру та петельчасту структуру (серпентинізовані). Складаються з серпентинізованого олівіну (30—90 %), хромшпінелідів (5—10 %), ромбічного та моноклінного піроксену. Зерна олівіну ізометричної форми розміром до 2 см. Інтеркумулус (10—70 %) містить олівін, хромшпінель, ромбічний і моноклінний піроксен [11].

Кумулятивні перидотитові коматиїти мають високий вміст MgO (27—48 %), низький — TiO_2, Na_2O і K_2O. Їх коефіцієнт залізистості варіює від 12,3 до 42 %, M/F = 1,4—7; CaO/Al_2O_3 = = 0,07—10,45. Вміст Cr — 596—3052 ppm, Ni — 187—3151, Co — 24—246, Cu — 8—240 ppm [11]. Ці коматиїти є Ti-збагаченими Al-деплетованими (Al_2O_3/TiO_2 = 1,8—11).

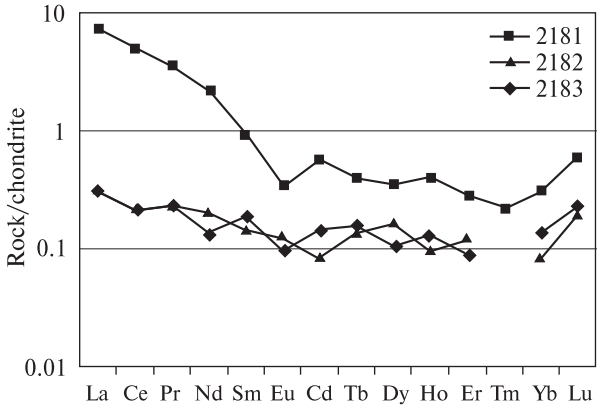

Рис. 3. Графік розподілу РЗЕ в кумулятивних перидотитових коматиїтах Павлівської ділянки Сурської ЗС (зр. 2181—2183), нормованих на хондрит С1 [13]

Fig. 3. The diagram of REE distribution in cumulative peridotite komatiites of the Pavlivka area of the Sura G.S. (samples 2181—2183) normalized for chondrite C1 [13]

Кумулятивні перидотитові коматиїти Павлівської ділянки [1] (зр. 2182, св. 1473/15, гл. 45—46 м; зр. 2183, св. 1437/17, гл. 47—48 м) велико- та середньозернисті з порфіроподібною текстурою. Олівін, представлений ізометричними серпентинізованими зернами (до 90 %), знаходиться в дрібнозернистій серпентинізованій масі ультраосновного складу — інтеркумулусі (до 10 %).

Кумулятивним перидотитовим коматиїтам Павлівської ділянки властивий високий вміст MgO (38,63—46,5 %) та низький TiO_2, Na_2O і K_2O. Їх коефіцієнт залізистості варіює від 14,5 до 23,4 %, M/F = 3,1—5,9; CaO/Al_2O_3 = 3,75—7,5. Вміст Cr — 3490—3590 ppm, Ni — 1080—1090, Co — 162—187, Rb — <2,0, Sr — 20,5—56,8, Ba — 9,86—15,9 ppm. Ці коматиїти є Ti-деплетованими (TiO_2 — сл.). Концентрація рідкісноземельних елементів (РЗЕ) у них незначна і становить 0,1—0,3 примітивної мантії (PM). Сумарний вміст РЗЕ (ΣРЗЕ) — 0,46—0,98 ppm. Розподіл їх недиференційований, характерні незначні негативна та позитивна аномалії Eu (рис. 3). На мультиелементній діаграмі виділяються позитивні аномалії Sr і Zr [1]. Підвищений вміст легких лантаноїдів у зр. 2181 зумовлений процесами метаморфізму.

Петрогеохімічна характеристика та мінеральний склад кумулятивних перидотитів розшарованої Олександрівської інтрузії. Олександрівська інтрузія розташована субпаралельно зеленокам'яним товщам Саксаганської синкліналі та Високопільської ЗС і є фрагментом архейського зеленокам'яного поясу. Вік її по-

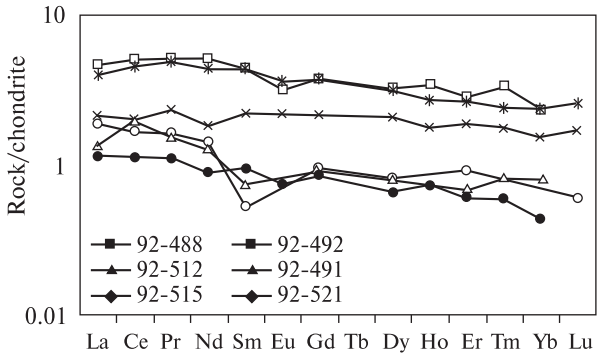

Рис. 4. Графік розподілу РЗЕ в кумулятивних перидотитах Олександрівської інтрузії, нормованих на хондрит С1 [13]

Fig. 4. The diagram of REE distribution in cumulative peridotites of the Oleksandrivka intrusion normalized for C1 chondrite [13]

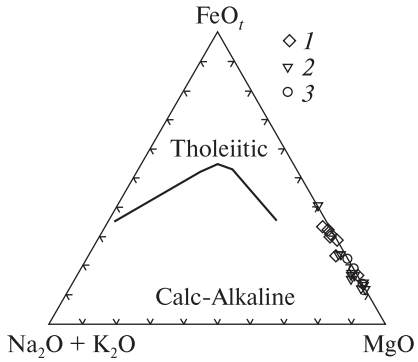

Рис. 5. Дискримінаційна діаграма ($Na_2O + K_2O$) — ($Fe_2O_3 + FeO$) — MgO для кумулятивних перидотитів Олександрівської інтрузії (*1*) та кумулятивних перидотитових коматиїтів Петрівської (*2*) [10] та Павлівської (*3*) ділянок Сурської ЗС

Fig. 5. The discrimination diagram ($Na_2O + K_2O$) — ($Fe_2O_3 + FeO$) — MgO for cumulative peridotites of the Oleksandrivka intrusion (*1*) and cumulative peridotite komatiites of the Petrove (*2*) [10] and Pavlivka (*3*) areas of the Sura G.S.

над 3060 млн рр. Вона є однією зі структур Базавлуцької структурно-фаціальної зони. Розмір інтрузії 5 × 8 км^2 за потужності 1000 м (за геофізичними даними — 2500 м). На основі детального дослідження мінерального та хімічного складу ультрабазитів св. 23292 було виділено сім мезоритмів потужністю від 20 до 70 м. Породний склад мезоритму змінюється від дуніту до плагіоклазового вебстериту.

Кумулятивні перидотити (дуніт, лерцоліт) — масивні, середньозернисті, з панідіоморфнозернистою структурою, місцями петельчастою, знаходяться в нижній частині мезоритму. Складені вони серпентинізованим олівіном (70—90 %), моноклінним (10) і ромбічним піроксенами (10—15); хромшпінеліди, магнетит і сульфіди — акцесорні мінерали. Кумулятивні перидотити мають високий вміст MgO (29,6—44,8 %) і низький TiO_2 (0,13—0,5), Na_2O (0,05—0,4) і K_2O (сл.—0,53 %). Їх коефіцієнт залізистості ($K_ф$) варіює від 22 до 53 %. Це Ti-збагачені Al-деплетовані та Al-недеплетовані різновиди (Al_2O_3/TiO_2 = 8,4—19,8). Їм властиві відносно низькі значення співвідношень CaO/Al_2O_3 = 0,3—1,5; Mg/Fe = 1,6—3,9; Cr/Al = 0,05—0,17; Ti/Mg = 0,003—0,014; Ti/Fe = 0,01—0,03; *M/F* = 1,9—4,54 (середнє — 3,03), вони містять Ni (555—1340 ppm), Cr (833—3550), Co (145—173), Cu (5—6,3), Zn (108—137 ppm).

Кумулятивні перидотити мають низький вміст некогерентних рідкісних лужних (Rb — 0,75—1,24 ppm) і лужноземельних елементів (Sr — 6,63—11,5; Ba — 10—14 ppm) [7]. Співвідношення значень вмісту рідкісних елементів у них до *PM* від 0,2 до 2,8; ΣРЗЕ = 3,48—14,04 ppm. На мультиелементній діаграмі виділяються негативні аномалії Nb, Sr, Eu. Розподіл РЗЕ в кумулятивних перидотитах слабодиференційований (рис. 4).

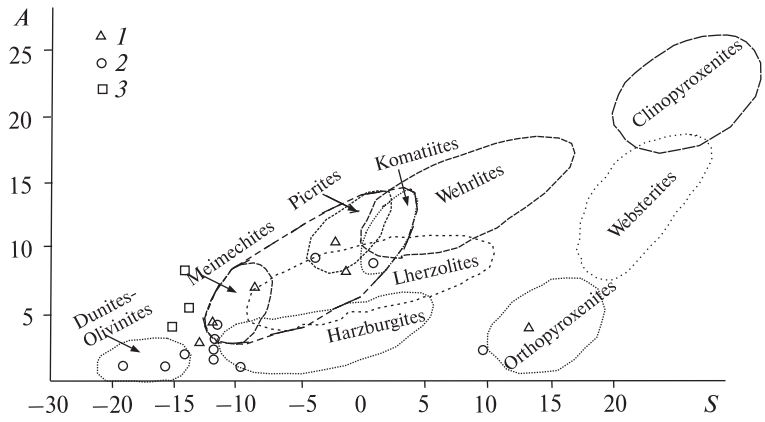

Рис. 6. Діаграма *A* — *S* (Л.В. Дмитрієв, Б.А. Борсуков) для кумулятивних перидотитів Олександрівської інтрузії (*1*) та кумулятивних перидотитових коматиїтів Петрівської (*2*) [10] та Павлівської (*3*) ділянок Сурської ЗС

Fig. 6. The diagram *A* — *S* (L.V. Dmytriev, B.A. Barsukov) for cumulative peridotites of the Oleksandrivka intrusion (*1*) and cumulative peridotite komatiites of the Petrove (*2*) [10] and Pavlivka (*3*) areas of the Sura G.S.

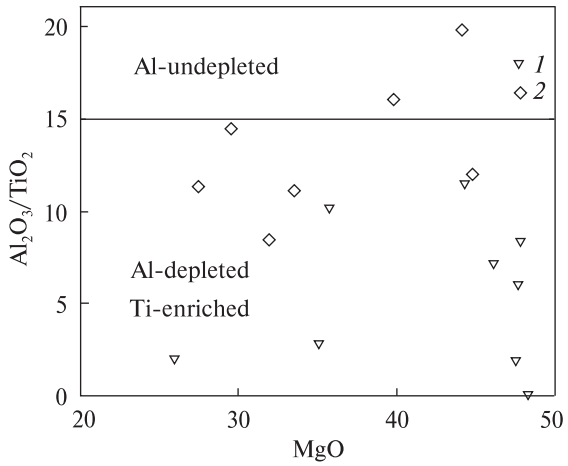

Рис. 7. Діаграма MgO — (Al_2O_3/TiO_2) для кумулятивних перидотитових коматиїтів Петрівської ділянки Сурської ЗС (*1*) і кумулятивних перидотитів Олександрівської інтрузії (*2*)

Fig. 7. The diagram MgO — (Al_2O_3/TiO_2) for cumulative peridotite komatiites of the Petrove area of the Sura G.S. (*1*) and cumulative peridotites of the Oleksandrivka intrusion (*2*)

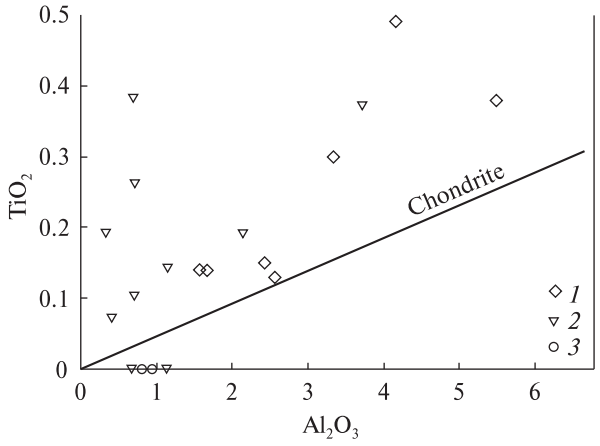

Рис. 8. Діаграма Al_2O_3 — TiO_2 для кумулятивних перидотитів Олександрівської інтрузії (*1*), кумулятивних перидотитових коматиїтів Петрівської (*2*) [10] та Павлівської (*3*) ділянок Сурської ЗС

Fig. 8. The diagram Al_2O_3 — TiO_2 for cumulative peridotites of the Oleksandrivka intrusion (*1*), cumulative peridotite komatiites of the Petrove (*2*) [10] and Pavlivka (*3*) areas of the Sura G.S.

Кумулятивні перидотити Олександрівської інтрузії містять більше хрому, ніж нікелю (середні значення: Cr — 2464, Ni — 847 ppm), а ультрабазити Петрівського та Правдинського масивів навпаки — більше нікелю, ніж хрому (середні значення: Ni — 2567 і 3535, Cr — 893 і 1191 ppm відповідно).

Олівін ($Fo_{77-88,3}$) із серпентинізованих кумулятивних дунітів Олександрівської інтрузії

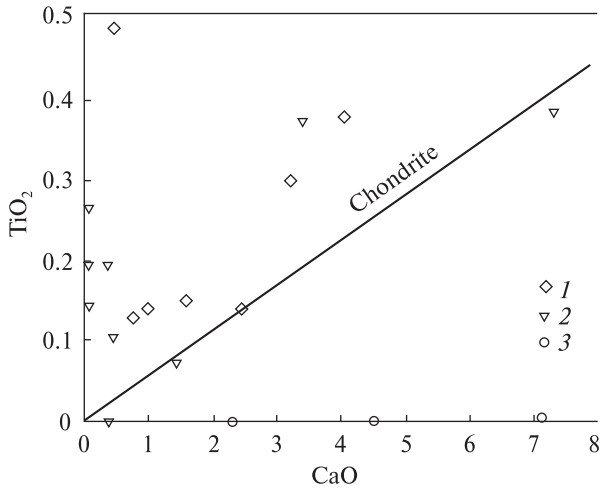

Рис. 9. Діаграма CaO — TiO_2 для кумулятивних перидотитів Олександрівської інтрузії (*1*), кумулятивних перидотитових коматиїтів Петрівської (*2*) [10] та Павлівської (*3*) ділянок Сурської ЗС

Fig. 9. The diagram CaO — TiO_2 for cumulative peridotites of the Oleksandrivka intrusion (*1*), cumulative peridotite komatiites of the Petrove (*2*) [10] and Pavlivka (*3*) areas of the Sura G.S.

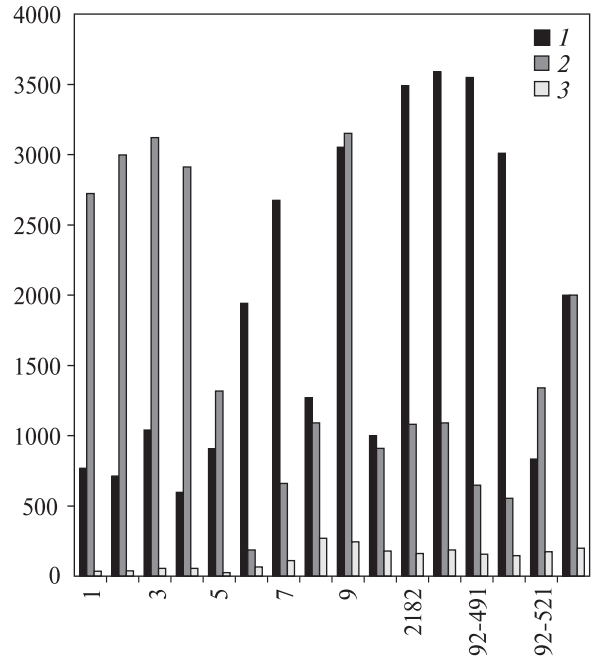

Рис. 10. Діаграма варіацій вмісту Cr (*1*), Ni (*2*), Co (*3*) у кумулятивних перидотитах Олександрівської інтрузії (зр. 92-491, 92-515, 92-521), кумулятивних перидотитових коматиїтах Петрівської (зр. 1—10 [10]) та Павлівської (зр. 2182, 2183) ділянок Сурської ЗС

Fig. 10. The diagram of content variations of Cr (*1*), Ni (*2*), Co (*3*) in cumulative peridotites of the Oleksandrivka intrusion (samples 92-491, 92-515, 92-521), cumulative peridotite komatiites of the Petrove (samples 1—10 [10]) and Pavlivka (samples 2182, 2183) areas of the Sura G.S.

є менш магнезіальним, ніж олівін із серпентинізованих дунітів Петрівського та Правдинського масивів ($Fo_{91,8}$; $Fo_{93,2}$).

Хромшпінеліди, виділені з протолочних проб кумулятивного лерцоліту (зр. 92—518, св. 23292, гл. 274,0 м), є високоглиноземистими (Al_2O_3 — від 42,37 до 53,47 %) та низькохромовими (Cr_2O_3 — від 12,0 до 20,54 %), тобто це пікотити. Такий вміст форстеритового компонента в олівіні та коефіцієнт залізистості хромшпінелідів ($K_ф$ = 37,5—45,2 %) свідчать про їх кристалізацію на невеликій глибині за

Таблиця 2. **Характеристики кумулятивних перидотитів Олександрівської інтрузії та кумулятивних перидотитових коматиїтів Сурської ЗС**

Table 2. **Characteristics of cumulative peridotites of the Oleksandrivka intrusion and cumulative peridotite komatiites of the Sura G.S.**

Параметр	Кумулятивні перидотити Олександрівської інтрузії	Кумулятивні перидотитові коматиїти Сурської ЗС	
		Петрівська ділянка	Павлівська ділянка
Кількість хімічних аналізів	6	10	3
Будова геологічного розрізу	Відсутня зона гартування	Зона гартування — брекчійовані породи	
Текстура	Масивні, рівномірнозернисті (відсутній дрібнозернистий інтеркумулус)	Порфіроподібні (дрібнозернистий інтеркумулус ультраосновного складу, 10—70 %)	
Структура	Петельчаста, середньозерниста		
Мінеральний склад	Олівін, піроксен, хромшпінель, магнетит		
MgO, %	29,4—44,8 (37,27)	26,48—48 (**42,54**)	39—47 (**43,8**)
TiO_2, %	0,13—0,5 (**0,27**)	Сл.— 0,38 (0,17)	Сл.
Al_2O_3, %	1,8—5,5 **(3,27)**	0,3—3,7 (1,2)	0,77—0,95 (0,8)
Na_2O, %	0,05—0,4 (0,26)	Сл.—0,96 (0,28)	Сл.
K_2O, %	Сл.— 0,53 (0,18)	Сл.—0,59 (0,21)	"
Al_2O_3/TiO_2	8,4—19,8 Ti-збагачені Al-деплетовані та Al-недеплетовані різновиди	1,8—11,0 Ti-збагачені Al-деплетовані	Ti-деплетовані (TiO_2 — сл.)
CaO/Al_2O_3	0,3—1,5 (0,8)	0,1—10,5 (**1,7**)	3,8—7,5 (**5,44**)
M/F	1,9—4,5 (3,03)	1,4—7,1 (**4,94**)	3,1—5,9 (**4,37**)
$K_ф$, %	22—53 (**39,8**)	12,3—41,7 (18,93)	14,5—23,4 (19,5)
Ti/Mg	Низьке значення — 0,002—0,014		
Ti/Fe	" " 0—0,03		
Mg/Fe	1,6—3,9 (2,5)	1,24—6,33 (**4,39**)	2,8—5,34 (**3,94**)
Cr/Al	0,05—0,17 (0,10)	1,5—12,3 (**5,67**)	0,6—0,7 (**0,65**)
Вміст деяких елементів, ppm			
Cr	833—3550 (2464)	596—3052 (1396)	**3490—3590** (3540)
Ni	555—1340 (847)	187—3151 (**1907**)	1080—1090 (**1085**)
Co	145—173	**24—246**	**162—187**
Cu	5—6,3	**8—240**	2,9—4,8
Zn	108—137 **(123)**	Не визн.	54—56 (55)
V	39,7—96,5 **(68)**	" "	16,4—16,8 (16,6)
Yb	**0,11—0,59**	" "	0,01—0,02
U	≤**0,1**	" "	0,02
Sr	6,63—11,50	" "	**20,5—56,8**
ΣРЗЕ	**3,48—14,04**	" "	0,46—0,98 (0,72)

П р и м і т к а. Цифри в круглих дужках — середні значення, жирним шрифтом виділені найвищі показники.

N o t e. Figures in round brackets are the average values, the highest indices are bold-typed.

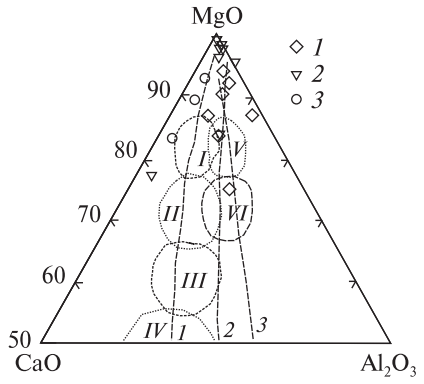

Рис. 11. Фрагмент дискримінаційної діаграми CaO — Al_2O_3 — MgO для кумулятивних перидотитів Олександрівської інтрузії (*1*) та кумулятивних перидотитових коматиїтів Петрівської (*2*) [10] та Павлівської (*3*) ділянок Сурської ЗС з полями: *I* — перидотитових коматиїтів світи коматі, *II* — перидотитових коматиїтів світи сендопрут, *III* — піроксенітових коматиїтів типу гелук, *IV* — піроксенітових коматиїтів типу бедплаас, *V* — перидотитових коматиїтів родезійського типу, *VI* — перидотитових коматиїтів киватинського типу. *Тренди диференціації вулканітів*: *1* — ранньоархейських, *2* — пізньоархейських, *3* — фанерозойських пікритів, толеїтових базальтів

Fig. 11. The fragment of discrimination diagram CaO — Al_2O_3 — MgO for cumulative peridotites of the Oleksandrivka intrusion (*1*) and cumulative peridotite komatiites of the Petrove (*2*) [10] and Pavlivka (*3*) areas of the Sura G.S. with the fields: *I* — peridotite komatiites of komati suite, *II* — peridotite komatiites of sendopruit suite, *III* — pyroxenite komatiites of heluk type, *IV* — pyroxenite komatiites of bedplaas type, *V* — peridotite komatiites of Rhodesian type, *VI* — peridotite komatiites of kyvatine type. *Trends of volcanite differentiation*: *1* — Early Arhean, *2* — Late Arhean, *3* — Fanerozoic picrite, tholeiite basalts

відносно невисокої температури із магми базитового складу [6].

Порівняльний геохімічний аналіз кумулятивних перидотитів Олександрівської інтрузії та кумулятивних перидотитових коматиїтів Сурської ЗС Середньопридніпровського мегаблоку. Метаморфізовані (серпентинізовані, амфіболізовані) кумулятивні перидотити розшарованої Олександрівської інтрузії за структурними ознаками (петельчаста структура, середньозернисті) та мінеральним складом (олівін, піроксен, шпінель, магнетит) на перший погляд подібні до метаморфізованих кумулятивних перидотитових коматиїтів Сурської ЗС.

Кумулятивні перидотити інтрузивної та лавової фацій мають високий вміст MgO (27—48 %), низький — титану та лугів (рис. 5). Для них характерні низькі значення співвідношень Ti/Mg (0,002—0,014) і Ti/Fe (0—0,03).

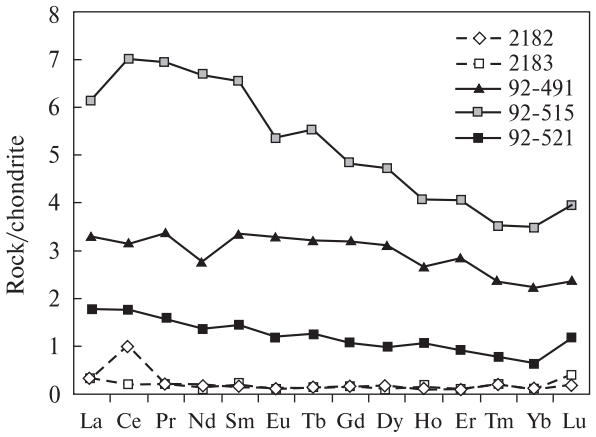

Рис. 12. Нормований на хондрит С1 [13] графік розподілу РЗЕ у кумулятивних перидотитових коматиїтах Павлівської ділянки Сурської ЗС (зр. 2182, 2183) і кумулятивних перидотитах Олександрівської інтрузії (зр. 92-491, 92-515, 92-521)

Fig. 12. Normalized for C1 chondrite [13] diagram of the REE distribution in cumulative peridotite komatiites of the Pavlivka area of the Sura G.S. (samples 2182, 2183) and cumulative peridotites of the Oleksandrivka intrusion (samples 92-491, 92-515, 92-521)

На діаграмі Б.А. Барсукова та Л.В. Дмитрієва (*A* — *S*) (рис. 6) фігуративні точки складу кумулятивних перидотитів Олександрівської інтрузії розмістились у полях меймечитів, пікритів і ортопіроксенітів. У ці ж поля потрапила частина точок складу кумулятивних перидотитових коматиїтів Петрівської ділянки Сурської ЗС. Це свідчить про подібність їх хімічного складу. Фігуративні точки складу кумулятивних перидотитових коматиїтів Павлівської ділянки Сурської ЗС знаходяться між полями дунітів-олівінітів і меймечитів.

Кумулятивні перидотити Олександрівської інтрузії та кумулятивні перидотитові коматиїти Петрівської ділянки Сурської ЗС — це Ti-збагачені Al-деплетовані чи Al-недеплетовані різновиди (рис. 7).

Співвідношення вмісту оксидів TiO_2/Al_2O_3, TiO_2/CaO в кумулятивних перидотитах Олександрівської інтрузії та у кумулятивних перидотитових коматиїтах Сурської ЗС відрізняються від хондритових величин і підтверджують, що відбувався процес диференціації магми (діаграми Al_2O_3 — TiO_2, CaO — TiO_2, рис. 8, 9).

Вміст хрому в кумулятивних перидотитових коматиїтах Сурської ЗС і кумулятивних перидотитах Олександрівської інтрузії варіює від 596 до 3590 ppm, нікелю — від 187 до 3151, Co — від 145 до 246 (рис. 10; табл. 2).

Кумулятивні перидотитові коматиїти Петрівської ділянки (зр. 1—10 [11]) характеризуються високим вмістом хрому та нікелю, а кумулятивні перидотитові коматиїти Павлівської ділянки (зр. 2182, 2183) та кумулятивні перидотити Олександрівської інтрузії (зр. 92-491, 92-515, 92-521) мають високий вміст хрому.

Вміст кобальту майже в усіх зразках кумулятивних перидотитів менший від кларкового (винятком є зр. 8, 9 — це кумулятивні перидотитові коматиїти Петрівської ділянки).

Петрогеохімічні відмінності. Кумулятивні перидотити Олександрівської інтрузії відрізняються від кумулятивних перидотитових коматиїтів Сурської ЗС текстурою та вмістом петрогенних і рідкісноземельних елементів.

Кумулятивні перидотити Олександрівської інтрузії: 1. Масивні, рівномірно-, велико- та середньозернисті породи з гіпідіоморфнозернистою структурою (не містять дрібнозернистого інтеркумулуса), а кумулятивні перидотитові коматиїти — порфіроподібні.

2. Є менш магнезіальними ($MgO_{сер}$ — 37,24 %), більш залізистими ($K_{ф,сер}$= 39,8 %), містять більше глинозему ($Al_2O_{3сер}$ — 3,3 %) та титану ($TiO_{2сер}$ — 0,27), ніж кумулятивні перидотитові коматиїти Сурської ЗС (середні значення: MgO — 43 %; $K_ф$ = 19; Al_2O_3 — 0,8—1,2; TiO_2 — сл.—0,17 %) (рис. 11; табл. 2).

3. Це Ti-збагачені Al-деплетовані та Al-недеплетовані різновиди, а кумулятивні перидотитові коматиїти Павлівської ділянки Сурської ЗС — Ti-деплетовані.

4. Характеризуються значеннями CaO/Al_2O_3 = = 0,3—1,5, петрохімічним коефіцієнтом M/F = = 1,9—4,5 (середнє — 3,03) і низькими значеннями співвідношень Mg/Fe = 1,6—3,9; Cr/Al = = 0,05—0,17. Для кумулятивних перидотитових коматиїтів Сурської ЗС характерні вищі значення цих параметрів: CaO/Al_2O_3 = 0,1—10,5; M/F = 1,4—7,1; Mg/Fe = 1,24—6,33; Cr/Al = = 0,6—12,3.

5. Мають незначний вміст некогерентних рідкісних лужних (Rb — 0,75—1,24) і лужноземельних елементів (Sr — 6,63—11,5; Ba — 10—14 ppm). Для кумулятивних перидотитових коматиїтів Павлівської ділянки Сурської ЗС характерний вищий вміст Sr — 20,5—56,8 ppm (табл. 2), який свідчить про присутність в них більшої кількості породоутворювального плагіоклазу. У кумулятивних перидотитах Олександрівської інтрузії дуже рідко трапляються поодинокі зерна плагіоклазу (інтеркумулус).

6. Мають більшу концентрацію РЗЕ (ΣРЗЕ = = 3,48—14,04 ppm), ніж кумулятивні перидотитові коматиїти Павлівської ділянки Сурської ЗС (ΣРЗЕ = 0,46—0,98 ppm), розподіл їх є диференційованим (рис. 12).

7. Мають більшу концентрацію Yb (0,11—0,59 ppm), ніж кумулятивні перидотитові коматиїти Павлівської ділянки Сурської ЗС (Yb — 0,01—0,02 ppm). Це свідчить про те, що кумулятивні перидотити Олександрівської інтрузії містять більше моноклінного піроксену.

8. Мають нижчий вміст Co (145—173) та вищий Zn (108—137) і V (39,7—96,5 ppm), ніж кумулятивні перидотитові коматиїти Павлівської ділянки (Co — 162—187, Zn — 54—56, V — 16,4—16,8 ppm), (табл. 2).

Висновки. Виконаний детальний аналіз кумулятивних перидотитів Олександрівської інтрузії та Сурської ЗС дозволив встановити їх петрогеохімічні особливості, за якими вони подібні та відрізняються.

Виявлено, що кумулятивні перидотити Олександрівської інтрузії відрізняються від кумулятивних перидотитових коматиїтів Петрівської та Павлівської ділянок Сурської ЗС вмістом легко- і тугоплавких когерентних (Al, Ca, Ti, V, Zn, Fe, Mg, Co) і некогерентних (Sr) елементів, петрохімічними коефіцієнтами ($K_ф$, *mg*, M/F) та значеннями співвідношень (Al_2O_3/TiO_2, CaO/Al_2O_3, M/F, Mg/Fe, Cr/Al).

Ультрабазити інтрузивної фації Сурської ЗС, кумулятивні метакоматиїти Павлівської ділянки Сурської ЗС характеризуються значенням $Al_2O_3/TiO_2 \geq 15$ і є Al-недеплетованими породами. Кумулятивні ультрабазити Олександрівської інтрузії та кумулятивні метакоматиїти Петрівської ділянки Сурської ЗС є Al-деплетованими ($Al_2O_3/TiO_2 < 15$).

Ультрабазити Середньопридніпровського мегаблоку мають різну металогенічну спеціалізацію: інтрузивно-ультрабазитові слабо- та недиференційовані утворення Сурської ЗС перспективні на нікелеві руди, а кумулятивні перидотити розшарованої Олександрівської інтрузії та кумулятивні перидотитові коматиїти Сурської ЗС — на хром.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Артеменко Г.В., Самборская И.А.* Геохимические отличия перидотитовых и пироксенитовых коматиитов зеленокаменных поясов Приазовского и Среднеприднепровского мегаблоков Украинского щита // Мінерал. журн. — 2009. — **31**, № 2. — С. 13—19.

2. *Бобров А.Б.* К вопросу о расчленении основных и ультраосновных пород Среднего Приднепровья // Геол. журн. — 1992. — № 6. — С. 52—58.
3. *Виноградов А.П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. — 1962. — № 7. — С. 555.
4. *Данилович Л.Г.* Петрологические типы коматиитов Среднего Приднепровья (УЩ) // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1981. — № 1. — С. 16—21.
5. *Ільвицький М.М.* Кумулятивні перидотити Південно-Білозерського ультрамафітового масиву (Український щит) // Відом. Акад. гірн. наук України. — 1997. — № 4. — С. 9—10.
6. *Магматические* горные породы / Гл. ред. О.А. Богатиков. — М. : Наука, 1983—1988. — Т. 3: Основные породы / Отв. ред. Е.В. Шарков. — 1985. — 488 с.
7. *Самборська І.А.* Геохімія розшарованих магматичних порід Олександрівської інтрузії (Середньопридніпровський мегаблок Українського щита) : Автореф. дис. ... канд. геол. наук. — К., 2008. — 20 с.
8. *Семененко Н.П., Бойко В.Л., Бордунов И.Н. и др.* Ультрабазитовые формации центральной части Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1979. — 412 с.
9. *Сиворонов А.А., Бобров А.Б., Смоголюк А.Г., Трощак С.А.* Метаморфизованная коматиит-толеитовая формация Сурской зеленокаменной структуры (Среднее Приднепровье) // Геол. журн. — 1983. — № 3. — С. 108—121.
10. *Смоголюк А.Г.* Петрология ультрабазитов Сурского района Украинского щита : Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. — Киев, 1980. — 24 с.
11. *Сукач В.В., Ільвицький М.М.* Розшаровані коматиїтові потоки Сурської зеленокам'яної структури та їх потенційна металоносність // Зб. наук. пр. УкрДГРІ. — 2005. — № 2. — С. 63—69.
12. *Фомин А.Б.* Геохимия гипербазитов Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1984. — 232 с.
13. *Sun S.S., McDonough W.F.* Chemical and isotopic systematic of oceanic basalts : implications for mantle composition and processes / A.D. Saunders, M.J. Norry // Magmatism in the Ocean Basins. — 1989. — P. 313—345. — (Geol. Soc. Spec. Publ.; No 42).

Надійшла 21.05.2012

И.А. Самборская

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И РУДНАЯ СПЕЦИАЛИЗАЦИЯ АРХЕЙСКИХ КУМУЛЯТИВНЫХ ПЕРИДОТИТОВ СРЕДНЕПРИДНЕПРОВСКОГО МЕГАБЛОКА (УКРАИНСКИЙ ЩИТ)

Рассмотрены некоторые минералогические, текстурно-структурные и геохимические характеристики архейских ультрабазитов Сурской зеленокаменной структуры (ЗС) и расслоенной Александровской интрузии Среднеприднепровской гранит-зеленокаменной области. Для сравнения использованы результаты 80 химических анализов ультрабазитов — это материалы Н.П. Семененко, Л.В. Бойко, И.Н. Бордунова, В.В. Сукача, М.М. Ильвицкого, А.Б. Фомина, Г.В. Артеменко. Все химические анализы были пересчитаны на сумму 100 %. Выявлено, что кумулятивные перидотиты Александровской интрузии отличаются от кумулятивных перидотитовых коматиитов Петровского и Павловского участков Сурской ЗС по содержанию легко- и тугоплавких когерентных (Al, Ca, Ti, V, Zn, Fe, Mg, Co) и некогерентных (Sr) элементов, по петрохимическим коэффициентам ($K_ф$, *mg*, *M/F*) и значениям основних отношений (Al_2O_3/TiO_2, CaO/Al_2O_3, *M/F*, Mg/Fe, Cr/Al). Ультрабазиты имеют разную металлогеническую специализацию: интрузивно-ультрабазитовые слабо- и недифференцированные образования Сурской ЗС перспективны на никелевые руды, а кумулятивные перидотиты расслоенной Александровской интрузии и кумулятивные перидотитовые коматииты Сурской ЗС — на хром.

I.A. Samborskaya

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS AND ORE SPECIALIZATION OF ARCHEAN CUMULATIVE PERIDOTITES OF THE MIDDLE-DNIEPER MEGABLOCK (THE UKRAINIAN SHIELD)

Some mineralogical, textural, structural and geochemical characteristics of Archean ultrabasites of the Sura G.S. and stratified Oleksandrivka intrusion of granite-greenstone area of the Middle-Dnieper kraton have been considered and their essential petrochemical differences have been found. Eighty (80) chemical analyses of ultrabasites (the material of M.P. Semenenko, L.V. Boyko, I.N. Bordunov, V.V. Sukach, M.M. Ilvytskiy, O.B. Fomin and G.V. Artemenko) were used for comparison. All chemical analyses were transferred to a total 100 %. It was found that cumulative peridotites of the Oleksandrivka intrusion differed from cumulative perydotyte komatiites of the Petrove and Pavlivka areas of the Sura G.S. by content of fusible and refractory coherent (Al, Ca, Ti, V, Zn, Fe, Mg, Co) and incoherent (Sr) elements, by petrochemical coefficients (K_f, mg, M/F) and the ratios (Al_2O_3/TiO_2, CaO/Al_2O_3, M/F, Mg/Fe, Cr/Al). Ultrabasites of intrusive facies of the Sura GS, cumulative metakomatiites of the Pavlivka area characterized by the ratio $Al_2O_3/TiO_2 \geq 15$ and are not aluminum depleted rocks. Cumulative ultrabasites of the Oleksandrivka intrusion and cumulative metakomatiites of the Petrove area of the Sura G.S. are aluminum-depleted ($Al_2O_3/TiO_2 < 15$) rocks. Ultrabasites have different metallogenic specialization: intrusive-ultrabasites poorly- and undifferentiated formations of the Sura G.S. are promicing for nickel ore, and cumulative peridotites of the Oleksandrivka intrusion and cumulative peridotite komatiites of the Sura G.S. — for chrome.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 55.09 + 549

НАУКОВА СПАДЩИНА В.І. ВЕРНАДСЬКОГО В ЕПІСТОЛЯРНОМУ ЖАНРІ *

2. В.І. ВЕРНАДСЬКИЙ ПРО МІНЕРАЛОГІЮ І КРИСТАЛОГРАФІЮ, МІНЕРАЛИ, КРИСТАЛИ ТА ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД МІНЕРАЛІВ, ВОДУ І ГАЗИ, ГЕОХІМІЮ ІЗОТОПІВ, СИМЕТРІЮ І ДИСИМЕТРІЮ, СИНТЕЗ МІНЕРАЛІВ

Окрім наукових праць, опублікованих за життя геніального вченого і пізніше, В. Вернадський залишив у спадок нащадкам щоденники, бібліографічні записи, офіційні та приватні листи, в яких він торкається різних наукових проблем. У цій статті наведено деякі цитати, що стосуються окремих питань геології та геохімії, мінералогії та кристалографії, організації науки тощо, з листів вченого до дружини Наталії Єгорівни, а також відомих геологів — В.В. Докучаєва, Б.Л. Лічкова, О.Є. Ферсмана, Д.П. Григор'єва та ін.

...Минералы — остаток тех химических реакций, которые происходили в разных точках земного шара; эти реакции идут согласно законам, нам неизвестным, но которые, как мы можем думать, находятся в тесной связи с общими изменениями, какие претерпевает земля как звезда. Задача — связать эти разные фазисы изменения земли с общими законами небесной механики. Мне кажется, что здесь скрыто еще больше, если принять сложность химических элементов и неслучайность их группировки в группе так называемых редких минералов церитановой группы. Тогда происхождение элементов находится в связи с развитием Солнечной или звездных систем и "законы" химии получают совершенно другую окраску... Для этого нужны страшные знания и такой смелый ум, какой верно еще не скоро явится [7, л. 71].

...мы присутствуем в минералогии при разложении науки на две самостоятельные — на минералогию и кристаллографию и что такой процесс "специализации" не есть что-нибудь внешнее, а есть необходимое следствие большого углубления и понимания науки. Как естественный процесс дробления совершенства при росте клеточных организмов, так точно при сохранении цельности, происходит дробление и распадение наук при сохранении их единства. В истории науки это второй раз случается: 1) в Александрийский период и 2) начиная с конца XVI в. и до наших дней [8, л. 270].

...Я думаю, в распределении элементов мы имеем дело с явлениями, бесконечно далекими от далеких космических фаз земной истории. Чем больше я изучаю минералогию, тем все яснее для меня, что мы не видим в современных минералах никаких заметных отголосков этого фантастического прошлого [9, л. 2].

...Любопытно, что эволюция свойственна на нашей планете (и, очевидно, на всех земных) только *для живого вещества* (то есть для совокупности живых организмов). Для минералов этого явления нет. С криптозоя и докембрия (прежний археозой) эволюционный процесс не наблюдается вне живого вещества. Одни и те же минералы наблюдаются с криптозоя и до сих пор. Только минералы углерода [...], в том числе жидкие и газообразные (одних терпенов несколько тысяч), генетически связаны с живым веществом [8, л. 397].

...Обдумывая свою минералогическую работу, я считаю важным, что мне удалось сделать, что я вновь ввел в минералогию то, что было в мое время забыто, но что ясно видели минералоги конца XVIII — начала XIX века, например, Гаюи, что газы и жидкости являются такими же минералами, как и твердые тела. Например, для терпенов мы имеем вероятно многие сотни если не тысячи видов [6, л. 7].

* Продовження. Початок у № 1 за 2012 р. Упорядник Г. Кульчицька.

...я не придаю значения логическому словесному определению понятия "минерал", т. к. думаю, что логика естествознания совершенно другая, чем логика слов [6, л. 6].

...Вообще мне кажется, система минералов должна быть совсем, коренным образом изменена... [2, л. 73].

...хочу дать Шубниковой новую полную классификацию минералов (твердых, жидких и газообразных) [...]. Биогенные минералы (особенно биокосные, как воды) преобладают по числу газов и жидкостей. Число этих минералов господствует в нашем списке [8, л. 397].

...Принимая во внимание изомерию и существование кислот и солей, я больше придаю сейчас при оценке формул значение химическим свойствам и генезису минералов. Рентгеновские формулы, конечно, имеют огромное значение, но только тогда, когда они в основной своей части не основываются на шатких гипотезах. Таковы как раз, однако, все формулы рентгенометрические, где входит водород и гидроксилъные группы. В этой области есть более мощный метод, чем рентгенограммы — электронограммы. [...] в последнее время получены Пинскером и сотрудниками электронограммы кристаллов каолина, в которых водород, по-видимому, дает отпечаток. Если это окажется верным, ряд рентгенограмм, например для слюд или каолинов и хлоритов, которые сейчас строются — спокойно отпадут [6, л. 3].

...правильно построенные стереохимические формулы должны совпадать с правильно сделанными рентгенограммами монокристаллов. Но, к сожалению, рентгенограммы в подавляющей части связаны с теоретическими допущениями, вызывающими сомнение. Отпечатки легких элементов в них не проявляются. Особенно это важно для водорода. В то самое время, как, например, рентгенограмма ортоклаза является фактом, ибо математически выводится из дифракционных отпечатков, рентгенограмма каолина основана на конъюнктурах и противоречит химическим фактам. Для наилучше изученных стереохимических формул преобладание легких элементов так велико, что практически рентгенограмма их играет очень условную роль [8, л. 210].

...Химики для водорода даже допускают гипотезу, что водород не имеет постоянного места в решетке. Они могут это утверждать потому, что опытной проверки нет [8, л. 210].

...Центр тяжести современной минералогической работы должен быть направлен на выяснение стереохимических пространственных формул, т. е. химических функций, химического строения минералов. Рентгеновский анализ для многих минералов один не может этого дать — например, для всех минералов, заключающих легкие атомы, для таких обычных, как хлориты, серпентины, слюды, гипсы и т. д. Надо здесь, как и в органической химии, выяснить строение **химическим синтезом** — химическим изучением тех чистых тел, твердые растворы которых известны нам в виде минералов [5].

...Сейчас минералогия переживает кризис, из которого она может выйти только широким развитием химического синтеза, причем задачей синтеза является не столько выяснение процесса минералообразования, сколько выяснение химической структуры и химических функций. Химия силикатов вероятно пройдет путь, который прошла органическая химия, и в ней есть два вопроса, которые сейчас стоят на очереди: изомерия силикатов и комплексов внутри их, например алюмокремневых [6, л. 3].

...Кристаллохимия должна регулироваться одновременно идущим синтезом — правильно поставленным, а синтез алюмосиликатов должен быть поставлен на широкой химической базе для получения всех алюмосиликатов и тех новых тел, которые должны открыться. Кристаллохимия без химии алюмосиликатов и синтеза может привести в тупик. Для синтеза необходимо иметь химически чистые тела. Это основной вывод моего доклада в Минералогическом обществе [9, л. 133].

...Читаю сейчас с большим интересом нашу статью о синтезе амфиболов. Мне кажется, сейчас было-бы самое важное получить синтезом не самый минерал (всегда изоморфную смесь), а химически чистый растворитель, напр. для амфибола фторсодержащий алюмосиликат или силикат магния и т. д. [6, л. 2].

...в области пегматитовых жил необходимо опираться не только на наблюдения, но также и на синтез. Выявляются вопросы высокого давления и высокой температуры. Синтез минералогический, так же как и анализ, неизбежно требует лаборатории и еще более мощной, чем анализ. И для этого требуются приборы, которых у нас нет. Первым делом надо их создать [9, л. 201].

...Читаю, конечно, Ваши (Ферсмана А.Е. — *Ред.*) "Пегматиты"; конечно, много спорного и много следовало бы осторожнее. Но книга хорошая. Удивительно явление, которое я ясно выявил только недавно, — существование элементов, стоящих вне водного механизма Земли. Я пегматиты присоединяю к магмам. Обратили ли Вы внимание на особое положение гранитов? [...] Это не только особая магма, если здесь можно говорить о магме, но это конечная стадия метаморфизма [9, л. 125].

...Послал отзыв о Ваших "Хибинских апатитах" (под общ. ред. Ферсмана А.Е. — *Ред.*). Сетую, что нет Вашей статьи. В нем приняты во внимание геология и геохимия, но забыта минералогия. [...] А между тем, исходя из минералогической структуры, можно было бы совсем более сознательно и глубоко поставить опыты прикладного химического значения [9, л. 119].

...Термодинамические и химические поля планеты несравненно превышают мощность наших лабораторий. Здесь открываются тогда и новые пути для физики частичных сил, для учения о коллоидах и т. п. в большем даже разнообразии, чем дала его техника, так как масштаб природного процесса несравнимо больше [7, л. 167].

...Знаете ли Вы (Личков Б.Л. — *Ред.*) Ферсмана — второй том "Геохимии"? [...] Как всегда, широта охвата ему мешает — но книга хорошая и много нового. Основное: в Космосе не химические элементы преобладают, и кристаллохимия не может играть такой роли, какую он ей придает. [...] Я лично думаю, что скачок из геохимии (даже главным образом земной коры) в космическую химию не может дать сейчас точных данных [7, л. 111].

...я думаю, что он (Ферсман А.Е. — *Ред.*) подошел к крупному эмпирическому обобщению, которое, как многие обобщения науки нашей эпохи, не могут быть образно поняты. Я слышал его доклад в президиуме Академии в связи с приложением геохимии к полезным ископаемым. Это большая вещь [7, л. 160].

...Относительно петрографии осадочных пород едва ли можно много сделать одной *геологией* и *палеонтологией.* В ней все-таки придется считаться с химией. Мне кажется, с минералогической точки зрения — основной недостаток, что мало учтены минералы, для них специфические: тут надо и химическую, и минералогическую работу. [...] В минералогии осадочных пород — сколько ее я знаю — как раз основные минералы, которые создаются в самих породах и которые, по существу, господствуют (кроме SiO_2 и карбонатов) (и органических), совсем не захвачены [7, л. 139].

...нельзя дать научную петрографию осадочных пород, пока нет минералогии осадочных пород. Сейчас в этой минералогии переживается кризис, так как в почвах и в осадочных породах очень распространены *мезоморфные структуры,* которые неправильно принимают за кристаллы. Они господствуют также в составе тел живых организмов [8, л. 360].

...Книга Пустовалова, по-видимому, совсем пустая, так как фундамента в ней нет — осадочных минералов — и не учтено значение мезоморфных форм [9, л. 192].

...Для Геологического конгресса мы ставим три научные темы [...]. 1) Определение самых древних отложений в Союзе: Карелия, Южнорусское плато и Прибайкалье. 2) Точное определение шкалы времени для пород Союза от докембрия до юры включительно. 3) Исследование наших Ra и MsTh вод [7, л. 75].

...В связи с Геологическим конгрессом встают три проблемы [...]. 1. Определение возраста Земли на основе определения возраста радиоактивных минералов по гелиевому и свинцовому методам, в первую очередь для минералов из Фенно-Скандинавского щита и Украинского кристаллического массива. 2. Составление абсолютной шкалы геологического времени, ограничиваясь пока лишь крупными геологическими формациями от прекембрия до юры включительно на материалах нашего Союза. 3. Окончательное выяснение вопроса о богатых радием и мезоторием природных водах нефтяных месторождений в связи с их происхождением [11].

...брать вопрос о фосфоритах мне не хочется, у меня не так уж сильно лежит душа к ним, гораздо больше лежит она к "схоластическим кристаллам". Я сознаю полную важность и значение этого вопроса для России и думаю, что он стоит на очереди, но это вопрос чисто частный и имеющий значение только благодаря своему практическому применению [2, л. 38].

...Последние недели я все время сидел [...] над обработкой главы о воде [...]. Огромный материал, который имеется, совершенно не использован и, в общем, никогда никем не был сведен. Мне кажется, что историю воды, как я сейчас ее даю, никогда еще не набрасывали. Между прочим, получаются любопытные данные и в связи с классификацией природной воды [7, л. 20].

...Я сейчас весь поглощен на первый раз кажущимся парадоксальным выводом: весь океан — область устойчивости жидкой углекислоты: отсюда любопытнейшие выводы для жизни особенно, но и другие [9, л. 119].

...написал историю воды, а открытие новой (тяжелой — *Ред.*) воды ставит геохимические проблемы, к которым мысль не приходила. В дожде ее не менее $2 \cdot 10^{-2}$ %, и в то же время она инертна к жизни. Невольно ставится вопрос: есть ли она в организмах? Или здесь окажется — аналогично диссимметрии — новое материальное отличие живого от мертвого. Если бы моя лаборатория была на высоте, надо бы сейчас же было поставить эту

работу, но я и теперь попытаюсь это сделать [7, л. 74].

...Устанавливаем получение тяжелой воды. При этом пришлось поставить общий вопрос, где ее искать? D_2O, где D — дейтерий, водород с атомным весом, близким *к* 2, *изотоп*. И для меня ясно, что, может быть, мы здесь нашли путь к *метаморфизму:* надо думать, что глубокие воды обогащены тяжелым водородом. Ставим опыты с хлоритами [7, л. 77].

...Сейчас очень увлечен [...] совершенно неожиданным открывающимся возможностям для охвата метаморфизма открытием тяжелой воды. Возможно, что метаморфическая вода — тяжелая вода — преобладает, ибо в виде паров улетает легкая вода. Метаморфический парагенез может дать нам путь и для других элементов к нахождению их разных изотопических смесей, то есть разных для них атомных весов [7, л. 78].

...Сейчас создается *геохимия изотопов*. Установку для получения тяжелой воды мы ставим. Ведь здесь впервые видно влияние *изотопов*: водородов атомного веса 1 и атомного веса 2 на жизнь [7, л. 75].

...я был прав, когда (1926) выставил, что организмы резко относятся к изотопам: меняют атомный вес химического элемента. Для водорода это доказано. Но отсюда следует [...] что геохимически атомные веса должны меняться в связи с парагенезисом. Неизменен только вес изотопов [7, л. 77].

...Экспериментальных же данных о содержании радия в растениях, кроме работ Буркcера, до сих пор не было. Однако данные Е.С. Буркcера не могут быть использованы для выяснения вопроса о концентрации радия, т. к. Е.С. Буркcер работал не с целыми растениями и, кроме того, он не определял активности окружающей среды [10].

...выясняется, что актин-уран (сейчас 4½ % обычного урана) 2 миллиарда лет тому назад составлял больше 25 %, а три миллиарда лет тому назад температура земной коры должна была быть иная благодаря его количеству, так как радиоактивный распад давал *много больше* тепла, чем теперь [7, л. 157].

...Самое интересное, что сейчас доказано, что основной — по массе — изотоп урана актин-уран на 96 % исчез за $3 \cdot 10^9$ лет и в связи с этим [...] количество радиоактивного тепла уменьшилось в 5—6 раз. Следовательно, метаморфическая оболочка образовывалась при совсем иных условиях, и мы радиоактивной методикой не проникнем глубже $3 \cdot 10^9$ лет: все процессы тронуты [7, л. 160].

...исчезновение господствующего изотопа урана — актин-урана — в пределах геологического времени позволяет думать, что мы на Земле имеем исчезнувшие химические элементы. Нельзя найти сейчас 61, 83, 87, 93, 94, 95, 96 — последние зауарановые теперь получаются легко в своих скоротечных изотопах. [...] Если это так (что они исчезли радиоактивным распадом — для всех тяжелых с 83 — это эмпирически вероятно), то, может быть было время, когда поверхность планеты была расплавленной! Вот никогда не думал я, что могу допустить эту возможность! Внутренность планеты могла быть и есть холодная [7, л. 160].

...мы должны допускать гораздо большие проявления тепловых процессов при радиоактивном распаде, чем мы это раньше принимали. При распаде ядер U и Th сперва получаются их огромные осколки с чрезвычайно большой скоростью: для U примерно пополам (>100 ат. вес). Они дают не те элементы, какие дает уран: благородные газы, La, Sr и т. д. По-видимому, с одной стороны, — за ураном элементов нет (а это ставит вопрос о Менделеевской системе по-новому), а с другой — идет мощное выделение нейтронов и образуются так называемые *цепные реакции,* которые — грубо беря — дают *много больше энергии,* чем энергия: исходное тело — конечное тело [7, л. 203].

...большие циклотроны Америки позволили получить из ртути золото и платину, и одно из золот радиоактивно. Но еще больше, мне кажется, значение превращения азота в *углерод*. Это первый изотоп, который с человеческой точки зрения постоянен. Половина его исчезает в тысячу или тысячи лет. Я думаю, что это открытие может иметь огромнейшее значение [8, л. 264].

...то, чего ожидаю я от своей работы, — открытие новых элементов, причем не исключена возможность нового радиоактивного ряда [9, л. 96].

...сейчас главное — это внести в геологию число. Я предлагаю образовать особую комиссию по радиоактивному определению времени при Геологическом конгрессе [7, л. 160].

...Делал здесь доклад "Природная вода и ее геохимическая классификация". Для меня он был очень полезен, так как заставил mêttre les points. В действительности, только тут удалось мне высказать основную мысль: неразрывную связь природной воды с земными газами. Видно — газовый режим Земли — основной механизм земной коры. Развил я и то значение, которое природная вода имеет для создания электростатического поля Земли [7, л. 60].

...Приобретает большое значение в газовом режиме: области создания газов — [одной] из крупнейших являются нефтяные месторождения, в этом, вероятно, их основное геохимическое значение [9, л. 129].

...Я не имел случая с Вами (Ферсманом А.Е. — *Ред.*) говорить о поднимаемых нами вопросах в этой области о "дыхании гелием", которое должно, мне кажется, существовать на нашей планете (аналогично "дыханию углекислотой") [9, л. 129].

...Для **гелия** вопрос остался нерешенным, и руды гелия, аналогичные североамериканским, не открыты, и настоящим образом — серьезно и научно — проблема эта не ставилась. Я думаю, скорее, прогноз существования больших скоплений гелия у нас благоприятен [5].

...Связь с "нефтяными" месторождениями мне кажется для гелия обусловливается: 1) тем, что нефтяные месторождения — это газогенные места в земной коре, где образуются газы и 2) вопрос о значении жизни для получения гелия (α-излучений) может быть решен только эмпирически — недостаточно фактов [7, л. 90].

...Сейчас довольно трудная работа: пишу сводку о газах в земной коре, которой нет. Мне кажется я ее делаю впервые, по крайней мере я не знаю ни одной такой работы. Не знаю, будут ли меня читать [4, л. 850].

...Уезжаю [...] в Хибины, где сейчас работает большая группа ученых под начальством Ферсмана над местным месторождением минералов, чрезвычайно богатых цериевыми минералами; аналог Гренландии [7, л. 12].

...Среди редких земель очень интересны два элемента: один из них — гадолиний, который в тысячу или больше раз ферромагнитен, чем железо, а между тем он нигде не принимается нами во внимание в геологических и геохимических процессах биосферы [8, л. 394].

...Очень интересны — геохимически важны ортитовые граниты [...] и для истории редких земель и тория. Очевидно, редких земель должно быть больше, чем думали. Должны быть и монацитовые граниты [9, л. 137].

...Посещение рудника мне дало **очень** много — но это было совсем не то, что я ожидал. И ничего подобного я раньше не видел: урановые соединения выделились в пустоте пещер, образовавшихся в известняке. Все мои первоначальные предположения разлетелись при взгляде на природное явление [...] [4, л. 835].

...Эта книга ["Химическое строение биосферы и ее окружения" — *Ред.*] заключает критический пересмотр основных геологических представлений. [...] Книга эта имеет задачей быть как бы введением для геохимической карты на фоне карты геологической и дать в руки геологов, заменить реальными датами, так называемые "кларки" для полезных ископаемых. Геохимическая карта выразит химический состав в виде изолиний [6, л. 8].

...Мы с Вами (Ферсманом А.Е. — *Ред.*) видим, как долго Кларк [...] не был понят. Я не возражаю против названия кларков, но думаю, что идея принадлежит Филлипсу и, вероятно, De la Beche'у, который был более глубоким и широким исследователем [9, л. 123].

...Я не согласен с Де Лонэ и с Вами (Ферсманом А.Е. — *Ред.*) о значении глубины для химического элемента. Этому противоречия мы имеем на каждом шагу. Как Вы объясните (в вашей таблице) положение N или C? Нельзя забывать, что мы имеем дело с 1/300—1/500 частью земного радиуса в земной коре, где же здесь говорить о глубинности или поверхностности химических элементов? Их распределение обуславливается причинами гораздо более сложными [9, л. 2].

...геохимия титана, несмотря на огромное его явное значение, и физиологическое, и геохимическое, — tabula rasa. Даже основные явления едва затронуты. А между тем в истории Земли и выветривания очень важная черта. И биологи, и минералоги только что начинают разбираться. Главных минералов в биосфере — очень обычных в глинах, почвах и т. п. ксантитанов (аналоги каолинам — $p\ TiO_2\ q\ Al_2O_3\ r\ H_2O$) и лейкоксенов (аналоги опалам — $p\ TiO_2\ q\ H_2O$) — я никогда не видал, и они пропущены в новейших минералогиях [7, л. 118].

...я невольно опять вхожу в силикаты. Помимо силикатов, сейчас требует коренной переработки учение об изоморфных смесях: мне кажется, здесь вскрывается что-то очень новое и очень глубокое. [...] Гольдшмидт говорил мне, [...] что моя теория почти целиком сохраняется при проверке рентгеновскими снимками. Но, конечно, это касается чистых алюмосиликатов (и ферри-), но не редких земель, соединений Ti, Th и т. д. Тут открывается совсем новое в связи с изменением изоморфизма [9, л. 122].

...С силикатами интересно, что работы здесь в лаборатории Орселя дают для хлоритов новое подтверждение моих представлений, данных больше 20 лет назад. Мне сейчас, кажется, удается получить свободную каолиновую кислоту. Вопрос о строении силикатов становится на очередь [...] [7, л. 18].

...Я пропустил работу Шибольда, где он указал на то, что каолиновое ядро выявилось как таковое в полевых шпатах. В Берлине по этому пути [...] идет Герлингер, он мне показал модели ряда каолиновых алюмосиликатов, где ярко и своеобразно виден этот остов; в хлоритах его нет. Герлингер идет дальше и развивает эту структуру для силикатов: мне кажется, правильно [9, л. 122].

...Что такое эндотермический характер $Al_2Si_2O_7$? Еще какие алюмосиликаты такого же характера? Отчего оно (каолиновое ядро — *Ред.*) — на основании кристаллохимического анализа — существует в полевом шпате, цеолитах, группе нефелина и т. д. и его нет в мусковите, каолине? А вместе с тем реакции перехода, несомненно, не допускают разрушения и образования вновь при обычных условиях *t* и *p* каолинового ядра? [9, л. 133].

...Очень любопытны структуры мусковита и каолинита. Каолиновое ядро сохраняется, но на 2/3, а затем рядом с (AlO_4), где $A1^{IV}$ получается (AlO_6), где $A1^{III}$, причем оба ангидридного характера. Я думаю, что это связано с особым свойством некоторой части водорода, может быть, не связанного в (НО). Интересно это в связи с эндотермической реакцией $Al_2Si_2O_7$. В ее решении ключи к разбору структур [9, л. 137].

...представить рассмотрение той группы силикатов, которые, кроме глинозема и кремнезема, ничего не содержат, т. е. группы дистена, силлиманита, андалузита и дюмортверита. Основной идеей моей является положение, что силикаты, содержащие глинозем, окись железа, хрома и борный ангидрид, являются не солями каких бы то ни было кремневых кислот, а солями сложных кислот — кремнеалюминиевой, кремнеборной и т. п. Если даже мне не удастся иметь полных доказательств этой мысли, мне кажется, самая постановка вопроса в такой форме может способствовать разъяснению тех или иных вопросов, связанных с силикатами [1, л. 38].

...мне хочется получить искусственно дистен и андалузит — до сих пор никем не полученные. Опыты до сих пор все дают неясные результаты — я, однако, пока все еще надеюсь; дистен, кажется, уже получил, но все еще не уверен [1, л. 31].

...Мне удалось, кажется, получить новое видоизменение и для андалузита — и андалузит переходит при нагревании в силлиманит; повидимому, удастся доказать, что дистен до перехода в силлиманит переходит в андалузит и, т[аким] о[бразом], подобно, например, сере соединение $A1_2SiO_5$ проходит при нагревании три стадии: дистен, андалузит, силлиманит. В настоящее время я пытаюсь получить искусственно дистен и андалузит. Если поставленные опыты для определения химической функции $A1_2SiO_5$ не удадутся, то обработаю вопрос в связи с общим учением о полиморфизме; тем более, что между кристаллическими формами дистена и андалузита, кажется мне, можно найти взаимную связь и определить ее точнее изгонизма [1, л. 27].

...Оказалось, что фарфор [из] прокален[ной] огнеупорн[ой] глины [...] состоит из силлиманита. Процесс получения фарфора состоит в приготовлении соединения $A1_2O_3SiO_2$ в его разновидности силлиманита: примеси играют роль аморфн[ой] массы, большого значения не имеющей, белый цвет происходит от отражения и преломления света частью в пустотах, но главным образом от иголок силлиманита. Полученные мною здесь образчики севрского фарфора дают это явление очень ясно. Комично — стремился с большим трудом получить силлиманит, когда он оказался во всех приборах, в которых производил опыты! [1, л. 30].

...Новые результаты, мною полученные, следующие: 1. Доказан переход дистена и андалузита в силлиманит при высокой *t*° и процесс изучен. 2. Впервые искусственно получен силлиманит. 3. Получен несколькими способами силикат $4Al_2O_3 3SiO_2$, вполне аналогичный дюмортериту, только с обратными оптическими свойствами. 4. Доказано, кажется мне, что при процессе образования фарфора идет образование этого силиката. К сожалению, ни дистена, ни андалузита мне получить не удалось [1, л. 44].

...Я думаю, что если даже только одна чисто отрицательная часть моей работы будет принята, и то будет дело, а это: из всех **силикатов, которые считаются теперь солями разных кремневых (часто гипотетических) кислот, только часть является солями таких кислот; другие не имеют с ними химически ничего общего** [3, л. 238].

...увлекся научной работой в связи с новыми явлениями, вскрытыми открытием, вернее, окончательным подтверждением существования апатитов, в которых кремний и сера заменяют фосфор вопреки резким химическим отличиям. Я мог расширить понятие "каолиновых ядер" и, мне кажется, выяснить любопытные большие явления в минералогии. Сейчас отделываю статью об алюмофосфорных и алюмосерных аналогах "каолиновых" алюмосиликатов, которую напечатаю при первой возможности. Мне кажется, я получил очень важные данные и рад, что моя творческая мысль не ослабла [7, л. 175].

...[написал] статью о серных и фосфорных аналогах алюмосиликатов в связи с открытием минерала — нового — эллестадита, который кристаллографически отвечает апатиту, но почти не содержит фосфора, около 3 % окиси, а содержит окись серы и кремнезем. Вполне изоморфен апатиту [7, л. 173].

...Любопытные данные в этом отношении дают феррифосфаты (вполне аналогичные ферросиликатам), и там процесс идет прямым окислением FeO в Fe_2O_3 и получается формула, которая находится в прямой зависимости от формулы исходного соединения с FeO. В статье Попова о керченских фосфатах есть в этом отношении любо-

пытные данные. Я не думаю, чтобы здесь играло роль окисление: дело в том, что мы наблюдаем аналогичные явления сульфожелезных соединений (например, образование халькопирита и аналогов из блеклых руд) и тому подобное. Вероятнее всего, здесь происходит изменение атомности Fe в связи со структурой молекул, в которые оно входит [9, л. 3].

...надо обратить внимание на анализы керченских руд, и если есть указания на присутствие гидратов алюминия, то надо его направить в Яныш-Такил и другие места Керченского полуострова. Вы увидите это из отношений A_2O_3; SiO_2 [9, л. 68].

...В генезисе бокситов, мне кажется, напрасно оставлено в стороне представление о биохимическом их происхождении. Я вообще думаю, что, кроме биохимического, мы имеем H_2SO_4 и нет другого выветривания [9, л. 70].

...Гидролиз [...] едва ли есть реальность, по крайней мере образование каолинов из каолиновых алюмосиликатов есть биогенный процесс. Проверка, сделанная в моей лаборатории, для меня это вполне доказала [8, л. 271].

...Работаю с Ненадкевичем над карбураном. Странное тело. Думаю, что мы имеем в нем продукт маточных (частью жидких, частью газовых — во всяком случае последних сжиженных) растворов пегматитовых жил. [...] Поэтому состав их может: 1) меняться от куска к куску (в зависимости от положения в пегматитовой жиле) и 2) одновременно чрезвычайно быть устойчивым для каждого особого положения в пегматите. Наряду с карбураном у Лабунцова есть (в олигоклазах) бедный U (не содержащий редкие земли и Th) другой твердый битум. [...] Это не углерод и не углеводород. Рентгенограмма [...] дает чрезвычайную дисперсность — 10^{-7} см. Так как это продукт маточного раствора пегматитовых жил (если я прав), то можно ждать химических тел, очень интересных в нем [9, л. 124].

...Тухолит — тот самый минерал, над которым я работал. Материал достать пока не могу. Тут также все дело в получении новых фактов. Никакой связи с углями нет. Это пегматитовые минералы — всегда древние. Я думаю, объяснить их происхождение можно только позднейшим изменением, радиохимическим, газообразных углеродистых тел. Может быть, процесс[ом] газовых "растворов" распыленных металлов, если нет в этом случае какого-нибудь неизвестного радиоактивного явления [7, л. 90].

...Каустобиолиты — единственная группа минералов, в которых сказывается эволюция видов в связи с их генезисом [8, л. 271].

...Впервые узнал о двух минералах, которых раньше не знал. Во-первых — о маршалите. Что это — разновидность барита? А во-вторых — о вернадите. Что это за минерал? Вы (Ферсман А.Е. — *Ред.*) пишете, что "в самые последние годы два марганцовых минерала были названы вернадитом и кировитом". Где это напечатано и кто это сделал? О вернадските Замбонини я узнал долго спустя после того, как он это сделал. Мне кажется, для марганца с тремя степенями окисления можно ждать много разных минералов [9, л. 190].

...Что такое за минерал алуштит, Вами (Ферсманом А.Е. — *Ред.*) найденный, и где Вы его описали? Не забудьте добыть коллекцию крымских минералов для Академии наук [9, л. 27].

...хотел печатать посмертную работу о берилле Воробьева, но анализ, сделанный в Академии, по моей проверке оказался неверным — я нашел Cs (кажется впервые в России) и H_2^{16}. Я думаю, это будет новый цезиевый алюмосиликат [9, л. 2].

...получил письмо Кунца из Нью-Йорка: он назвал новый минерал в честь миллиардера Моргана — морганитом, а теперь оказывается моим воробьевитом! [4, л. 817].

...В Вашей (Ферсмана А.Е. — *Ред.*) статье о магматическом кальците не вижу, чтобы Вы принимали во внимание другие минералы. В эвколитах из Африки у Лакруа есть очень похожие на Ваши пустоты и включения, которые, несомненно, принадлежат виллиомиту — NaF, растворимому в воде; есть экземпляры, где виллиомит сохранился. Имейте это в виду. Эта гипотеза для Ваших пустот, может быть, приложится [9, л. 99].

...только недавно я ознакомился со старой работой [...] о геарксутите из Австралии. Это, мне кажется, первое явление, очень близкое к ратовкиту [...]. Может быть, ратовкит, помимо CaF_2 и фосфатов, содержит и геарксутит. Очень было бы интересно сравнить [9, л. 99].

...История F1 <фтора>, которая у меня набросана, очень интересна. Не выделяются ли сперва сложные тела, как в почвах, — типа геарксутитов, флюорит же (кристаллический) и апатит — продукты окончательного распада. Значение виллиомита (и аналогов) очень важно: он выбирается вадозными водами и входит в организмы. [...] Попробуйте водные вытяжки наиболее нетронутых пород Хибинских массивов и других сиенитов — не найдете ли в них NaF [9, л. 99].

...Я бы очень хотел иметь 2—3 типичных рисунка алмаза фигуры разъедания (может быть, один промежуточный и один конечной стадии). Конечная стадия {110}? Где есть об этом в литературе? [9, л. 6].

...купил также ряд кварцев, очень интересных в кристаллографическом отношении. Между прочим, очень интересный большой сросток правого и левого кварцев, с ярко выраженным простым строением и с L_3, расположенными под прямым углом. Эти сростки (их неправильно называть двойниками, так как правый и левый кварцы неидентичны) — явно закономерны; не знаю, известен ли этот закон прорастания [9, л. 4].

...я говорю о кристаллах, которые в своем строении идеально выявляют свойства евклидова пространства, но это не то пространство, каким является изотропное пространство вакуума большинства жидких и газовых структур. Это все пространства изотропные. Кристаллы отвечают *анизотропным евклидовым пространствам* трех измерений. Их 219. [8, л. 210].

...в форме кристаллов есть строгая, математическая зависимость — измерив 4—5 углов, ты знаешь всю гармонию форм [тела], ты можешь вычислить, под каким наклоном возможны для данного вещества новые плоскости, все новые углы, ты вычисляешь расстояния между имеющимися плоскостями и т. п. Это одна из очень немногих отраслей, где так силен и так полон наш анализ [2, л. 134].

...и если результат подтвердится, он, я вполне понимаю, будет иметь значение не только для кристаллографии, но и для физики — для всего учения о частичных силах и теории жидкостей. [...] Но ум работает — притяжение разное воды кристаллами возможно **только** в одном случае — если допустить строение материи из атомов — что молекулы твердых тел по разным направлениям притягивают различно, хотя для меня атомистическая теория строения материи совсем не кажется доказанной [2, л. 128].

...Я думаю, что, принимая изоморфные смеси — твердые растворы, можно совсем освободиться от изоморфизма, от которого давно ничего не осталось важного [9, л. 137].

...Я лично думаю, что понятие изоморфизма здесь совсем не нужно, но важны "изоморфные ряды" и твердые растворы. [...] Понятие полиморфизма, взятое без учения о физических состояниях, тоже суживается рассмотрением его как кристаллографического явления [9, л. 137].

...я, кажется, нашел более ясную формулу основной идеи полиморфизма: мне думается, что возможно найти термический закон механики твердого тела, совершенно аналогичный тому, какой лежит в основании теории тел газообразных. Вот как я его формулирую: в твердом веществе без всякой зависимости от химического состава количество работы, тратящееся на определенное изменение кристаллической формы, одно и то же. Я не буду вдаваться в рассуждение здесь, но думаю, что не ошибусь, если сочту его аналогичным закону Авогадро для газов, и что закон Дюлонга и Пти явится лишь частным выводом этого положения [3, л. 307].

...я очень выдвигаю в минералогии биосферы 3—4 км от уровня геоида мезоморфные формы. Для них необходимо сейчас выяснить их синтез. [...] Это должны сделать кристаллографы. [...] я выяснил широкое распространение мезоморфных форм в телах животных и растений. Мне кажется, среди минералов они должны существовать и помимо осадочных, для которых это доказано; таковы, мне кажется, серпентины и фибролит. Для них не существует боковых осей в их кристаллах, т. е. в них нет трехмерной симметрии [9, л. 203].

...Мне кажется несомненным фактом, научно не выясненным, что их кристаллизация (мезоморфных форм — *Ред.*) связана с разбуханием. Они господствуют в осадочных породах, в тканях организма, в почвах. Прежде это связывали с кристаллизацией, с интусусцепцией. Я думаю, что это — огромное явление, основано на наблюдении, а не на опыте. Между тем ясно — кристаллизационные потоки в них отсутствуют. Иначе было бы разбухание [9, л. 204].

...Мне кажется, принцип симметрии, имеющий такое огромное значение в научном понимании мира, совсем исчез из философской мысли. Конечно, в скрытом виде его зачатки мы видим и у Платона, и у разных течений, связанных с пифагорейцами, и кое-где в эстетических представлениях — проблески у Канта — но как все это далеко от нашего научного учения о симметрии! [7, л. 19].

...симметрия есть проявление геометрическое — пространственное — свойств природного тела [8, л. 297].

...сейчас совершенно ясно, что принцип симметрии лежит не только в основе наших представлений о материи, но и об энергии, и думаю, о всем Космосе. Он же регулирует и мир атома, и мир электронов, и, как бы их ни усложнили, он останется [7, л. 19].

...Симметрия — это эмпирически полученное представление о *геометрических свойствах земных явлений*. Целый ряд новых выводов; мне кажется, они очень значительны. Если есть на нашей Земле пространства не евклидовы, то они проявятся в симметрии. Оба пространства — Ньютона и Эйн-

штейна — евклидовы. Первого — трехмерное, второго — четырехмерное [8, л. 290].

...Основное реальное отличие открыто Пастером [...]. Это — открытая им диссимметрия. Но диссимметрия не была Пастером до конца охвачена [...]. Пастер интуицией понял, что абиогенез мог бы идти только в диссимметрической среде [...]. Кюри наиболее глубоко пошел дальше. Он доказал, что всякое диссимметрическое явление должно иметь своей причиной другое *такое же* диссимметрическое явление. Причина и следствие в этой среде одинаково диссимметричны. Я называю это положение — *принципом Кюри*. Кюри погиб, не кончив работы. От нее осталось, однако, положение глубочайшего значения — *диссимметрия есть особое строго определенное состояние пространства* [7, л. 142].

...Открытая Пастером диссимметрия среды жизни проявляется в нарушении симметрии (это дословно и значит диссимметрия), в том, что тождественные в симметрии правые и левые явления здесь *различны*. Пастер нашел, что такими являются кристаллические соединения биохимического происхождения (глюкозы, кислоты, сахара и т. д.), причем в организмах резко преобладают правые изомеры (левые *поедаются)* [7, л. 142].

...*Всякое явление, связанное с движением* (в среде молекулярной или же среде тяготения, все равно), в диссимметрическом состоянии пространства проявит правизну и левизну (мое положение), наше человечество строящие (*левые* белки у человека, *правые* повороты спиральных раковин и т. д.). Приходится допустить, что в том состоянии пространства, которое отвечает диссимметрии Пастера, векторы полярны (когда нет оптических изомеров) — жизненные процессы *необратимы* (вектор времени — полярный). Принцип Реди (отсутствие абиогенеза) есть простое следствие принципа Кюри: причина и следствие одной диссимметрии [7, л. 142].

...В связи с диссимметрией, мне кажется, Вы (Личков Б.Л. — *Ред*.) не учитываете того положения, что монокристалл должен быть приравнен к молекуле. Это-то огромное изменение, которое показано Федоровым и Шенфлиссом и до сих пор настоящим образом не вошло в нашу химическую мысль [8, л. 210].

...самое основное — это *не могущая* возбуждать сомнения тождественность молекул и монокристаллов и, очевидно, их пространственных формул. То отличие, которое Пастер допускал для диссимметрии какой-нибудь винной кислоты и кварца, не существует; оно вызывается в обоих случаях распределением *атомов,* но для кварца мы не умеем получать его молекулярных дисперсий [8, л. 210].

...Сейчас я очень увлечен тем, что я разобрался в явлениях симметрии и толкую ее как геометрическое проявление земных (планетных) пространств [9, л. 182].

...Я понял после 60-летнего обдумывания (с 1881 г.), что такое симметрия [...]. Симметрия есть проявление геометрических свойств, определяющих пространство природных естественных тел, их геометрию — горных пород, кристаллов, почв, живых организмов. Очень углубился в этот вопрос. Много об этом думаю. [...] Мне кажется, физики берут вопрос слишком абстрактно и благодаря этому не видят того, что есть реально [9, л. 183].

...Я думаю, что симметрия на нашей планете есть проявление пространственной, планетной геометрии, но, конечно, это только та ее часть, которая меня интересует и будет проявляться в пространстве, конечно, и на плоскости. Я думаю, надо говорить о физико-химических свойствах, а не физических, потому что только в химии мы имеем дело всегда с атомами, т. е. с материей, а в физике мы можем встречаться с явлениями не материальными только, например, для света [9, л. 184].

ЛІТЕРАТУРА

1. *В.В. Докучаев* и В.И. Вернадский // Научное наследие. — М. : Изд-во АН СССР, 1951. — Т. 2. — С. 745—842.
2. *В.И. Вернадский*. Письма Н.Е. Вернадской (1886—1889) / Сост. Н.В. Филиппова. — М. : Наука, 1988. — 304 с.
3. *В.И. Вернадский*. Письма Н.Е. Вернадской (1889—1892) / Сост. Н.В. Филиппова. — М. : Наука, 1991. — 320 с.
4. *В.И. Вернадский*. Письма Н.Е. Вернадской (1909—1940) / Сост. Н.В. Филиппова, В.С. Чесноков. — М. : Наука, 2007. — 299 с.
5. *Вернадский В.И.* Записка об основах организации научной геологической работы в Академии наук и в нашей стране. Публикация М.С. Бастраковой // Природа. — 1988. — № 2. — С. 18—27.
6. *Григорьев Д.П.* Из писем В.И. Вернадского // ЗВМО. — 1988. — Ч. 67, вып. 1. — С. 116—121.
7. *Переписка* В.И. Вернадского с Б.Л. Личковым (1918—1939) / Сост. В.С. Неаполитанская. — М. : Наука, 1979. — 270 с.
8. *Переписка* В.И. Вернадского с Б.Л. Личковым (1940—1944) / Сост. В.С. Неаполитанская. — М. : Наука, 1980. — 224 с.
9. *Письма* В.И. Вернадского А.Е. Ферсману / Сост. Н.В. Филиппова. — М. : Наука, 1985. — 272 с.
10. *Протокол* 88-го заседания Ученого Совета Государственного Радиевого института от 15 ноября

1928 года // Бюл. комис. по разработке научного наследия академика В.И. Вернадского. — Л. : Наука, 1988. — № 3. — С. 28—30.
11. *Протокол* 120-го заседания Ученого Совета Государственного Радиевого института от 23 июня 1934 года // Там же. — С. 32—34.

Надійшла 05.03.2012

НАУЧНОЕ НАСЛЕДИЕ В.И. ВЕРНАДСКОГО В ЭПИСТОЛЯРНОМ ЖАНРЕ

2. В.И. ВЕРНАДСКИЙ О МИНЕРАЛОГИИ И КРИСТАЛЛОГРАФИИ, МИНЕРАЛАХ, КРИСТАЛЛАХ И ЭЛЕМЕНТНОМ СОСТАВЕ МИНЕРАЛОВ, ВОДЕ И ГАЗАХ, ГЕОХИМИИ ИЗОТОПОВ, СИММЕТРИИ И ДИССИММЕТРИИ, СИНТЕЗЕ МИНЕРАЛОВ

Кроме научных трудов, опубликованных при жизни гениального ученого и позже, научное наследие В. Вернадского состоит из дневников, библиографических заметок, официальных и личных писем, в которых он затрагивает различные научные вопросы. Продолжена публикация цитат из писем ученого жене Наталье Егоровне, известным геологам В.В. Докучаеву, Б.Л. Личкову, А.Е. Ферсману, Д.П. Григорьеву и др., в которых раскрываются взгляды В. Вернадского на некоторые проблемы геологии и геохимии, минералогии и кристаллографии, организации науки в целом.

SCIENTIFIC LEGACY OF VERNADSKY IN EPISTOLARY GENRE

2. V.I. VERNADSKY ABOUT MINERALOGY AND CRYSTALLOGRAPHY, MINERALS, CRYSTALS AND ELEMENT COMPOSITION, WATER AND GASES, ISOTOPE GEOCHEMISTRY, SYMMETRY AND ASYMMETRY, MINERAL SYNTHESIS

Vernadsky's scientific heritage, besides the scientific works, published inter vivos of the brilliant scientist and later, also consists of diaries, bibliographical notes, official and personal letters that open various scientific subjects. V. Vernadsky's quotations from the letters to his wife Natalia Egorovna, to the geologists V.V. Dokuchaev, B.L. Lichkov, A.E. Fersman, D.P. Grigoryev and others are being published. These quotations reveal Vernadsky's point of view on some problems of geology and geochemistry, mineralogy and crystallography, the organization of science in general.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 549.514

О.В. Зінченко

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

ВЕРНАДИТ І ЙОГО ПОШИРЕННЯ В ГЕОЛОГІЧНИХ КОМПЛЕКСАХ УКРАЇНИ

Водний діоксид мангану $MnO_2 \cdot H_2O$, вперше виявлений на Уралі і названий А.Г. Бетехтіним вернадитом на честь академіка В.І. Вернадського, має складну історію дослідження, не завершену донині. Попри значне поширення вернадиту в різних оболонках біосфери та наявність його штучних аналогів, остаточний висновок щодо структури мінералу поки що відсутній.

Вернадит — природний водний діоксид мангану з ідеалізованою формулою $MnO_2 \cdot H_2O$ [4]. Мінерал має багаторічну, суперечливу і наразі незавершену історію відкриття та дослідження. Названий у 1940 р. [38] А.Г. Бетехтіним на честь академіка В.І. Вернадського. Останній прогнозував його знаходження у природі виходячи з легкого отримання у лабораторних умовах метаманганистої кислоти H_2MnO_3 у вигляді шоколадно-бурого гелю. У відомій праці, присвяченій історії мангану, і у доповіді на конференції з генезису руд заліза, мангану й алюмінію В.І. Вернадський підкреслював, що "биохимические реакции, связанные с бактериями, имеют глубокое значение в геохимической истории марганца... Сомнительно и во всяком случае не доказано, чтобы атмосферный свободный кислород, даже в водном растворе, при обыкновенной температуре мог окислять соединения марганца (ион Mn^{++})" [8 , с. 84] у Mn^{4+}, і далі — "только в биосфере создаются выделения чистой и гидратной двуокиси марганца в виде пиролюзита — MnO_2" [9, с. 537, 538]. Хоча геохімія і мінералогія Mn^{4+}, Mn^{3+} та Mn^{2+} в дійсності виявилися набагато складнішими, основне положення В.І. Вернадського про безпрецедентну роль живої речовини у процесах окиснення Mn^{2+} до Mn^{4+} визнає більшість учених сучасності.

© О.В. ЗІНЧЕНКО, 2012

Вернадит як колоїдний мінерал зон окиснення родовищ силікатних руд мангану Кизил-Таш, Кусимівське та ін. (Південний Урал), що практично не дає чіткої дифракційної картини на порошкових рентгенограмах, вперше описав А.Г. Бетехтін [4]. У 1957 р. В.І. Михеєв опублікував дебаєграму зразка "вернадиту" з Кусимівського родовища [19], який йому передав для дослідження А.Г. Бетехтін. Ця дебаєграма згодом була включена до *ASTM* (№ 15-604) і викликала подив і справедливі нарікання з боку низки дослідників, оскільки d — I значення переважної більшості ліній, наведених у ній, співпадали з відповідними значеннями ліній криптомелану [38]. Не зовсім коректні, на думку [38], дані В.І. Михеєва потрапили у частину мінералогічних довідників, де вернадит фігурує як тетрагональний (псевдотетрагональний, за В.І. Михеєвим) мінерал з параметрами елементарної комірки $a_0 = b_0 = 0{,}9866$; $c_0 = 0{,}2844$ нм.

Паралельно в іншій серії довідників вернадит представлений як мінерал гексагональної сингонії, який вперше описав у 1976 р. П.Ф. Андрущенко [1] у складі залізоманганових конкрецій Тихого океану. За його даними, вернадит рентгеноаморфний, проте деякі зразки характеризуються відбиттям у діапазонах 0,240—0,245 і 0,140—0,145 нм. Вони відповідають типовим вернадитам земної поверхні — компактним, крихким, чорним, темно-коричневим у порошку, з раковистим зламом і сильним блиском.

Існування двох уявлень про структуру вернадиту значною мірою вплинуло на його статус: нині вернадит рекомендовано розглядати як спірний мінеральний вид.

Версію про гексагональну сингонію вернадиту послідовно обстоює група російських вчених під головуванням Ф.В. Чухрова. У низці їхніх спеціальних робіт [31, 33, 38—40 та ін.] вернадит описано як природний аналог штучного дельта-MnO_2 з шаруватою вкрай невпорядкованою структурою (не має чіткої тримірної періодичності). На рентгенограмах його фіксуються тільки слабкі дифузні відбиття (100) 0,24 і (110) 0,14 нм, іноді додатково (101) 0,22 нм, а відбиття (001) завжди відсутнє. Параметри елементарної комірки: a_0 = 0,284—0,286; $c_0 \approx$ 0,47 нм. Структура вернадиту являє собою найщільнішу упаковку з іонів O^{2-} і OH^-, розподілених статистично як за гексагональним, так і за кубічним законами. Катіони Mn^{4+} пошарово розташовані в октаедричних позиціях, хоча припускається їх часткова тетраедрична координація.

Дефектність структури і дуже малий розмір індивідів вернадиту є причиною високої сорбційної здатності по відношенню до багатьох катіонів: поширених у земній корі (Na, K, Ca, Mg, Ba тощо), рудних (Cu, Co, Ni, Cd, Pb, Mo тощо), рідкісноземельних, шляхетнометальних тощо [21]. Особливе положення у складі вернадиту займає Fe^{3+}: частково розміщується у його MnO_6-октаедрах, а частково, можливо, здатний утворювати з вернадитом епітаксичні зростки самостійних фаз типу фероксигіту (σ-FeOOH) і феригідриту ($FeOOH \cdot nH_2O$). З урахуванням сказаного вище, хімічна формула вернадиту набуває вигляду: $MnO_2 \cdot m(R_2O, RO, R_2O_3) \cdot nH_2O$, де R = K^+, Na^+, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+} тощо або спрощено $(Mn^{4+}, Fe^{3+}, Ca, Na)(O, OH)_2 \cdot nH_2O$. Вміст MnO_2 у природних вернадитах [4] становить 70—82 мас. %, MnO — 1—2 %, H_2O = 8—12. Решта припадає на CaO, MgO, BaO, K_2O, Na_2O та ін., вміст яких і співвідношення змінюються залежно від типу родовища.

За вмістом Fe_2O_3 виокремлюються беззалізисті і залізисті різновиди вернадиту. Так, у суто манганових конкреціях Світового океану [7] переважає перший різновид. Він асоціює тільки з мінералами мангану — гексагональним і моноклінним бернеситом, тодорокітом та ін. У конкреціях з переважанням заліза поширений Fe-вернадит в асоціації з Mn-фероксигітом, гетитом та ін. Вважається [33], що асоціація Fe-вернадит — фероксигіт виникає внаслідок діяльності бактерій. Беззалізистий вернадит формується в результаті біогенних процесів заміщення тодорокіту та бернеситу, що доведено експериментально з використанням манганокиснювального організму *Metallogenium* [13].

Цікава історія дослідження вернадиту в Україні. Вперше наприкінці 50-х рр. XX ст. назву вернадит почали застосовувати львівські геологи. У 1957 р. вернадит як продукт окиснення силікатів мангану (родоніту, піроксмангіту, бементиту) описує С. Синиця [25] у Чивчинських горах Закарпаття. Роком пізніше Д.П. Бобровник застосовує цю назву до сажистих нальотів оксидів мангану — продуктів окиснення манганистого кальциту Бурштинського родовища [5]. У 1960 р. під назвою вернадит було описано оригінальні кулясті пористі утворення гідроксидів мангану, що плавали у воді, з базальтових туфів Мидська Великого на Волині [16], дещо пізніше — порошкуваті виділення гідроксидів мангану з сарматських оолітових вапняків околиць м. Кременець [24] і у 1966 р. Д.П. Бобровник та В.О. Хмелівський відмічають вернадит як поширений мінерал у манганових рудах Бурштинського родовища [6], а О.І. Матковський зі співавторами — у карбонатно-силікатних рудах Чивчинських гір [18].

До 1960-х рр. належить також низка публікацій про наявність вернадиту на Кримському п-ові: у донних відкладах Сивашу [26], у ґрунтах степової зони Присивашшя [27], в оолітах-пізолітах рудопрояву мангану мису Казантип (Керченський п-ів) [22]. У цей же період вернадит встановлено у корах вивітрювання залізистих кварцитів родовища Корсак-Могила [15] і як вірогідний мінерал, що розвивається по тріщинах родоніт-спесартинових кальцифірів Маріупольського залізорудного родовища [14] у Приазовській частині Українського щита. За рідкісним винятком [18, 22], автори цих (та інших) публікацій не наводять будь-яких конкретних фізичних констант, які б доводили, що дослідники дійсно мали справу з вернадитом, а не з іншими представниками оксидів чи гідроксидів мангану. До цього ж, порівнюючи рентгенометричні дані з еталонами, вони користувалися визначником А.І. Михеєва, в якому, як зазначено вище, дебаєграми "вернадиту" відповідали мінеральним сумішам,

що примушує критично ставитися до висновків багатьох попередніх досліджень. Можливо, авторитет А.Г. Бетехтіна і задекларованe ним уявлення про значне поширення вернадиту у поверхневих оболонках Землі стали основною причиною такого швидкого збільшення кількості знахідок цього мінералу на території України у 1960-х рр. Проте, у монументальній праці "Никопольский марганцеворудный бассейн", оприлюдненій у 1964 р. за редакцією того ж А.Г. Бетехтіна [20], у переліку мінералів регіону, вивченого на той час в Україні найкраще, вернадит згадується лише як одна з можливих фаз манганових руд.

1970-ті роки — час перегляду усталених уявлень про поширення вернадиту на теренах України. Львівські дослідники, зокрема В.О. Хмелівський, який починав вивчати манганову мінералізацію ще разом з Д.П. Бобровником [6], у роботі з Е.Я. Янчуком [36] висловлює сумнів щодо наявності значної кількості вернадиту на Бурштинському родовищі. Наводячи схему послідовності окиснення карбонатних руд, автори замінюють вернадит загальною назвою "діоксид мангану": манганокальцит → рансьєїт → бернесит → діоксид мангану. Слід зазначити, що у 1970-ті рр. в українській мінералогічній літературі взагалі назва вернадит не фігурує, навіть для тих регіонів, де раніше його було визначено [17].

Ситуація змінюється у 1980-ті рр. і пізніше після виходу у світ праць російських вчених [31—33]. В.Ф. Чухров з колегами детально характеризують вернадит та інші мінерали мангану і заліза, що з ним асоціюють, у залізних рудах Керченського басейну [32, 33]. У оолітоїдах з табачних руд Камиш-Буруна вернадит утворює скупчення листочків, розмір яких складає 0,01—0,05 μкм, асоціює з гетитом, тодорокітом, фероксигітом, бернеситом. У Ельтиген-Ортелі вернадит — складова частина оолітової ікряної руди й нальотів на них, супроводжується бернеситом, гетитом, фероксигітом. Поза межами залізних руд на Керченському п-ові вернадит трапляється у гіпсоносних глинах, де він утворює брунькоподібні агрегати, що наростають на кристали гіпсу [30].

Вернадит як характерний мінерал манганових родовищ континентальної частини України починає знову фігурувати у працях вітчизняних дослідників [29, 34, 37]. Особливо ретельно вивчає його Е.Я. Янчук, автор 55 робіт з геології та мінералогії низки родовищ мангану України. Найдетальніше ним (разом з В.О. Хмелівським) вивчено Бурштинське родовище і показано, що основними складовими його окиснених руд є рансьєїт і бернесит, а вернадит найчастіше є другорядним мінералом. Вернадит і бернесит розповсюджені в інтенсивно окиснених рудах — темно-бурих до чорних породах землистої будови. В одних випадках в них переважає бернесит, в інших — вернадит, що, на думку вченого, пов'язано з різною швидкістю дії агентів окиснення на карбонатні руди. Вернадит виникає внаслідок швидкого окиснення манганвмісних карбонатів, тобто в результаті безпосереднього переходу $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{4+}$.

Цей висновок Е.Я. Янчук зробив вже у своїй докторській дисертації [35], на жаль не захищеній через передчасну смерть. Для вернадиту з Бурштинського родовища вченим отримано типові ІЧ-спектри і диференційні криві нагрівання, що дають чітке уявлення про відмінність цього мінералу від зазвичай присутніх у тих самих рудах бернеситу і рансьєїту. Зокрема, ІЧ-спектр бурштинського вернадиту в області валентних коливань має інтенсивну смугу поглинання з двома максимумами в області 435 та 520 $см^{-1}$. На кривій ДТА виокремлюються три ендоефекти, пов'язані з послідовним виділенням конституційної води (широкий ендоефект з максимумом за 150 °С), формуванням γ-Mn_2O_3 (680 °С) та $MnMn_2O_4$ (>900 °С). Вивчаючи манганові руди Нікопольського басейну Е.Я. Янчук ставить під сумнів знаходження тут вернадиту, хоча він відмічений деякими дослідниками у складі окиснених руд Нікопольського [11, 23] та Токмацького [12] родовищ.

Останнім часом знахідки вернадиту пов'язані з Карпатським регіоном [2] і Кримським п-овом. Зокрема, у Гірському Криму вернадит в асоціації з браунітом, криптомеланом, манганітом, манжироїтом (?) зафіксовано у гідротермальних барит-мангансидерит-кальцитових жилах, що перетинають мармуроподібні вапняки північних схилів нижнього плато гори Чатирдаг [28].

У басейні Чорного моря беззалізистий вернадит встановлено у залізоманганових конкреціях Каламітської затоки та в гирлі р. Дунай у асоціації з фероксигітом і протофероксигітом [3]. Порівняно з осадками, конкреції у 12—18 разів збагачені Mn, As і Mo, у 5—7 разів — Fe,

P, Ni і Co, проте ніде концентрація цих елементів не досягає рівня їхнього вмісту у конкреціях Світового океану.

Нині встановлено, що вернадит, як і передбачав В.І. Вернадський, має значне поширення у різних оболонках біосфери. На суші, крім зон окиснення манганових родовищ, він входить до складу практично усіх типів ґрунтів (переважає Fe-вернадит) разом з іншими оксидами Mn і Fe, які формуються за участю мікроорганізмів і відіграють вагому роль у мобілізації таких канцерогенних елементів, як Co, Cd, Cr, As тощо, у руйнації фенолу та формуванні гумусового шару ґрунтів [10]. У водній оболонці Землі вернадит (залізистий і беззалізистий) є у різних типах конкрецій, осадових кірках на дні океанів і внутрішніх морів, у самих осадках, а також продуктах низькотемпературних гідротермальних джерел рифтових зон океанічної кори [7]. Вернадиту присвячена численна світова література (див., наприклад, огляди [7, 10, 39]), але на останок звернемо увагу лише на одну роботу, яка безпосередньо стосується початку даної статті, де йдеться про незавершеність історії дослідження вернадиту як мінералу.

У 2002 р. вчені Тайваньського університету опублікували роботу [41] з дифрактограмою штучно отриманого вернадиту — аналога γ-MnO_2. На дифрактограмі наявні лише три рефлекси: 0,681 (I — 100), 0,311 (60) та подвійний в області 0,239 нм (30). Значення d рефлексів дивним чином збігаються з трьома (із 12) основними лініями дебаєграми вернадиту Кусимівського родовища, за В.І. Михеєвим [19], але суттєво відмінні від рентгенометричних даних для гексагонального вернадиту (див. вище). Очевидно, і у природі теж можливе існування різних структурних різновидів вернадиту, яким не заборонено зустрічатися як сумісно, так і окремо, подібно до хімічних різновидів.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Андрущенко П.Ф.* Минеральный состав и структура железомарганцевых конкреций // Железомарганцевые конкреции Тихого океана. — М. : Наука, 1976. — С. 123—162.
2. *Балабаєва С.Л., Хмелівський В.О.* Нові рудопрояви залізо-марганцевих руд в Українських Карпатах // Минерал. сб. Львов. ун-та. — 2000. — **50**, вып. 1. — С. 67—71.
3. *Батурин Г.Н., Горшков А.И. Магазина Л.О., Богданова О.Ю.* Структура и состав железомарганцево-фосфатных конкреций Черного моря // Литология и полез. ископаемые. — 2002. — № 4. — С. 31—442.
4. *Бетехтин А.Г.* Минералогия. — М. : Госгеолиздат, 1950. — 956 с.
5. *Бобровник Д.П.* К минералогии верхнетортонских отложений юго-западной окраины Русской платформы (Опола) // Вопросы минералогии осадочных образований. — 1958. — Кн. 5. — С. 67—79.
6. *Бобровник Д.П., Хмелевский В.А.* Основные особенности минералогии и геохимии Бурштынского месторождения марганца // Там же. — 1966. — Кн. 7. — С. 97—112.
7. *Богданова О.Ю., Горшков А.И., Новиков Г.В., Богданов Ю.А.* Минералогия и морфогенетические типы железомарганцевых месторождений в Мировом Океане // Геология руд. месторождений. — 2008. — **50**, № 6. — С. 526—534.
8. *Вернадский В.И.* Геосферы. История марганца. Энергия геосфер // Избр. соч. Т. 1. — М. : Изд-во АН СССР, 1954. — С. 61—97.
9. *Вернадский В.И.* Геохимия марганца в связи с учением о полезных ископаемых // Там же. — С. 528—542.
10. *Водянский Ю.Н.* Минералогия и геохимия марганца (обзор литературы) // Почвоведение. — 2009. — № 10. — С. 1256—1265.
11. *Грязнов В.И.* Минералогическое изучение Никопольской марганцево-рудной формации // Минерал. сб. Львов. ун-та. — 1983. — **37**, вып. 2. — С. 10—17.
12. *Грязнов В.И.* К минералогии Токмакского марганцевого месторождения // Сб. науч. тр. Днепропетр. ун-та. — 1983. — С. 3—15.
13. *Дубинина Г.А.* Изучение экологии железобактерий пресных водоемов // Изв. АН СССР. Сер. биол. — 1976. — **46**. — С. 575—592.
14. *Канигін Л.І., Кирикилиця С.І., Кривонос В.П. та ін.* Про перспективи виявлення матаморфогенних родовищ марганцю й фосфатів у докембрійських карбонатних товщах Приазов'я // Геол. журн. — 1969. — **29**, № 4. — С. 143—144.
15. *Корнилов М.А.* Псиломелан из коры выветривания железистых кварцитов Корсак-Могила // Докл. АН Украины. — 1962. — № 8. — С. 61—65.
16. *Лазаренко Є.К., Матковський О.І., Винар О.М. та ін.* Мінералогія виверженых комплексів Західної Волині. — Львів : Вид-во Львів. ун-ту, 1960. — 511 с.
17. *Марганцевые* руды Украины / Отв. ред. Е.Ф. Шнюков. — Киев : Наук. думка, 1993. — 172 с.
18. *Матковский О.И., Ясинская А.А., Сивкова А.С.* Минералогия окисленных марганцевых руд Чивчинских гор // Минерал. сб. Львов. ун-та. — 1968. — **22**, вып. 3. — С. 271—281.
19. *Михеев В.И.* Рентгенометрический определитель минералов. — М. : ГИТИЗ, 1957. — 868 с.
20. *Никопольский* марганцеворудный бассейн / Под ред. А.Г. Бетехтина. — М. : Недра, 1964. — 536 с.
21. *Новиков Г.В., Свальников В.Н., Богданова О.Ю., Сивцов А.В.* Ионообменные свойства минералов марганца и железа в океанических микроконкре-

циях // Литология и полез. ископаемые. — 2010. — № 5. — С. 461—476.
22. *Плавшудин В.Г.* Марганцевые рудопроявления Керченского полуострова // Геол. журн. — 1966. — **26**, № 1. — С. 81—96.
23. *Плавшудин В.Г., Гусев В.В., Швец В.В.* Генетические особенности фосфатов в марганцевых рудах Никопольского месторождения // Минерал. сб. Львов. ун-та. — 1968. — **22**, вып. 3. — С. 323—328.
24. *Свынко И.М., Хмелевский В.А.* О минералах марганца из сарматских известняков района г. Кременца // Там же. — 1964. — **18,** вып. 2. — С. 203—206.
25. *Синица С.* К минералогии марганцевых руд хребта Прелужного в Чивчинских горах // Там же. — 1957. — № 11. — С. 170—186.
26. *Стащук М.Ф., Супрычев В.А., Хитров М.С.* Минералогия, геохимия и условия формирования донных отложений Сиваша. — Киев : Наук. думка, 1964. — 174 с.
27. *Супрычев В.А.* Минералогия, геохимия и некоторые вопросы генезиса железомарганцевых новообразований в покровных отложениях степной зоны (на примере Присивашья) // Вопросы минералогии осадочных образований. — 1970. — Кн. 8. — С. 42—53.
28. *Тищенко А.И.* Минералогическая изученность карстовых полостей Крыма // Спелеология и карстология. — Симферополь, 2008. — № 1. — С. 1—84.
29. *Хмелевский В.А., Янчук Э.Я., Смирнов Б.И.* О минералогии и геохимии марганцевых руд Бурштына // Минерал. сб. Львов. ун-та. — 1983. — **37**, вып. 2. — С. 116—123.
30. *Чуканов Никита.* Минералы железорудного бассейна в Восточном Крыму // Минерал. альманах. — 2005. — № 8. — 122 с.
31. *Чухров Ф.В., Горшков А.И., Рудницкая Е.С. и др.* О вернадите // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1978. — № 6. — С. 5—19.
32. *Чухров Ф.В., Горшков А.И., Березовская В.В., Сивцов А.В.* Новые данные по минералогии керченских руд // Там же. — 1987. — № 4. — С. 60—67.
33. *Чухров Ф.В., Горшков А.И., Дриц В.А.* Гипергенные минералы марганца. — М. : Наука, 1989. — 208 с.
34. *Янчук Э.Я.* К минералогии и геохимии процесса окисления карбонатных марганцевых руд // Минер. сб. Львов. ун-та. — 1989. — **43**, вып. 2. — С. 47—54.
35. *Янчук Е.Я.* Мінералогія марганцю зони окислення родовищ карбонатних руд : Автореф. дис. ... д-ра геол. наук. — Львів, 1993. — 38 с.
36. *Янчук Э.Я., Хмелевский В.А.* Минералы окисленных марганцевых руд Бурштынского месторождения // Минерал. сб. Львов. ун-та. — 1976. — **30**, вып. 2. — С. 79—84.
37. *Янчук Э.Я., Хмелевский В.А.* Минерало-геохимические особенности окисления кальцит-марганцевых карбонатных руд (на примере Бурштынского месторождения) // Там же. — 1981. — **35**, вып. 2. — С. 38—43.
38. *Chukhrov F.V., Gorshkov A.I.* Reply to *R.* Giovanoli`s Comment // Miner. deposita. — 1980. — **15**. — P. 193—195.
39. *Chukhrov F.V., Gorshkov A.I., Rudnitskaya E.S. et al.* Manganese minerals in clays : a review // Clays and Clays Minerals. — 1980. — **28**, No 5. — P. 345—354.
40. *Mancean A., Gorshkov A.I., Drits V.A.* Structural chemistry of Mn, Fe, Co, and Ni in manganese hydrous oxides : Part II. Information from EXAFS spectroscopy and electron and X-ray diffraction // Amer. Miner. — 1992. — **77**. — P. 1144—1157.
41. *Reng S., Yang, Ming K. Wang.* Factors to determine the degree of dohant-induced structural perturbation in vernadite // West. Pesific eartu sci. — 2002. — **2**, No 3. — P. 291—300.

Надійшла 05.03.2012

О.В. Зинченко

ВЕРНАДИТ И ЕГО РАСПРОСТРАНЕНИЕ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ УКРАИНЫ

Водный диоксид марганца $MnO_2 \cdot H_2O$, впервые обнаруженный на Урале и названый А.Г. Бетехтиным вернадитом в честь академика В.И. Вернадского, имеет сложную историю исследования, на сегодняшний день еще неоконченную. Несмотря на широкое распространение вернадита в разных оболочках биосферы и существование его искусственных аналогов, окончательные выводы о структуре минерала еще не сделаны.

O.V. Zinchenko

VERNADIT AND ITS DISTRIBUTION IN GEOLOGICAL COMPLEXES OF UKRAINE

Aqueous dioxide of manganese $MnO_2 \cdot H_2O$ was first discovered in the Urals by A.G. Betekhtin who gave it the name of vernadite in the honour of the academician V.I. Vernadsky. The mineral has the complex and not finished yet history of study. In spite of its wide abundance in different shells of biosphere and existence of the artificial analogues, final conclusions on the structure of the mineral are not made yet.

ВНЕСОК ПРОФЕСОРА В.А. КАЛЮЖНОГО У РОЗВИТОК НАУКИ ПРО ФЛЮЇДНІ ВКЛЮЧЕННЯ У МІНЕРАЛАХ (ДО 90-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ)

У серпні 2012 р. виповнилося 90 років від дня народження видатного українського вченого — одного з засновників вчення про мінералоутворювальні флюїди за включеннями у кристалах, дослідника проблем генетичної мінералогії, лауреата Державної премії в галузі науки й техніки, доктора геолого-мінералогічних наук, професора Володимира Антоновича Калюжного. Він у числі перших трьох вчених світу отримав авторитетну нагороду — Міжнародну золоту медаль ім. Г.К. Сорбі за успіхи в дослідженні флюїдних включень у мінералах. Ім'я В.А. Калюжного відоме широкому науковому загалу не лише в Україні, але й у цілому світі.

Народився В.А. Калюжний 6 серпня 1922 р. у с. Буняковка Одеського р-ну Омської обл. (Російська Федерація) у сім'ї селянина-бідняка. У 1924 р. сім'я переїхала в Україну. Після закінчення у 1939 р. середньої школи в с. Миколаївка Бердянського р-ну Запорізької обл. В. Калюжний вступив на геологорозвідувальний факультет Дніпропетровського гірничого інституту, де вчився до початку Другої світової війни, у якій він брав участь з 1941 по 1945 р. у складі Червоної Армії. Потому відновив навчання на геологорозвідувальному факультеті Дніпропетровського гірничого інституту (1945—1946 рр.), а продовжив на геологічному факультеті Львівського державного університету ім. Івана Франка (1946—1949 рр.). Після закінчення навчання в університеті він спочатку (1949—1950 рр.) працював молодшим науковим співробітником у Львівському відділенні Інституту геологічних наук, а згодом (1950—1955 рр.) — науковим співробітником геологічного факультету Львівського державного університету ім. Івана Франка.

Подальші творчі й наукові здобутки пов'язані з Інститутом геології корисних копалин АН УРСР (з 1963 р. — Інститутом геології і геохімії горючих копалин АН УРСР (НАН України)), в якому В.А. Калюжний працював протягом 1955—2010 рр. За час роботи в Інституті пройшов шлях від молодшого наукового співробітника до завідувача відділу геохімії глибинних флюїдів і відомого в світі дослідника флюїдних включень. Відділ, який багато років (1961—1988 рр.) очолював вчений, став центром успішного комплексного вивчення флюїдних включень у мінералах і авторитетною школою підготовки наукових кадрів, місцем, яке охоче відвідували, щоб отримати консультації та пройти стажування, фахівці з різних регіонів колишнього Радянського Союзу, а також США, Японії, Швеції, Болгарії, Польщі та інших країн.

На історичному тлі зростання інтересу до флюїдних включень і набуття знань про них вирізняється 1858 рік. Цього року вийшла друком робота Г.К. Сорбі "Утворення мінералів і порід на основі мікроскопічного вивчення кристалів", що відкривала якнайширші перспективи вивчення включень. Дату її опуб-

лікування нерідко ототожнюють з часом народження нової науки. Проте довіра до результатів, отриманих за включеннями, прийшла не одразу, оскільки залишалася невирішеною низка проблем.

І лише тоді, коли було розкрито особливості захоплення та змін флюїдних включень у кристалах і обґрунтовано теоретичні основи використання включень для реконструкції умов мінералоутворення, а також проведено експериментальні роботи з *PTX* залежностей систем, що за хімічним складом близькі до виявлених у включеннях, нова наука посіла заслужене місце серед наук про мінерали. Цьому сприяло також створення термо- й кріокамер, які дозволяли спостерігати і точно фіксувати фазові переходи вмісту включень у широкому температурному інтервалі ($\leq -196... \geq +1200$ °C), і задіяння нових методів дослідження мікрокількостей речовини.

У цьому поступі знань, у становленні науки про включення мінералоутворювальних флюїдів у мінералах видатні здобутки В.А. Калюжного залишили помітний слід. Об'єктивно оцінити внесок дослідника у розвиток науки можна лише з урахуванням часу, в якому він творив. Однак серед наукового доробку Володимира Антоновича є багато таких результатів, що не втрачають цінності з плином часу.

Період до Другої світової війни відзначався майже повною втратою інтересу до вивчення флюїдних включень. Початкове захоплення всесильністю включень як інструмента достовірного відтворення умов формування мінералів змінилося майже повним їх ігноруванням. У світовій літературі з 1920 до 1939 р. вийшли друком 10 статей, присвячених дослідженню включень, але серед них не було жодної, опублікованої російською мовою. Проте німецькою у 1929 р. побачила світ знакова робота "Вторинні включення рідини у мінералах" російського вченого Г.Г. Леммлейна, в якій він вперше запропонував розділяти за генетичним принципом всі включення у мінералах на дві великі групи: первинні і вторинні, а за їх вмістом — на аути- й ксеногенні. Важливі висновки роботи автор підкріпив експериментами з легкорозчинними у воді мінералами. Робота привернула увагу геологів до флюїдних включень і сприяла залученню нових ентузіастів до їх дослідження.

Після Другої світової війни у Радянському Союзі відбулося стрімке зростання інтересу до вивчення включень, яке було пов'язане з іменем М.П. Єрмакова. У повоєнному Львові М.П. Єрмаков (1945—1952 рр.) читав старшокурсникам "Курс мінералотермометрії (за даними включень у мінералах)" на геологічному факультеті Львівського державного університету. У цей період навколо нього сформувалася група дослідників включень, до складу якої входили Є.І. Вульчин, Ю.О. Долгов, В.А. Калюжний, Л.І. Колтун, Є.М. Лазько, В.Ф. Лесняк, Н.І. Мязь, А.В. Пізнюр, Р.Ф. Сухорський. Для В.А. Калюжного, як і для багатьох інших дослідників з цієї групи, відтворення умов формування геологічних об'єктів за результатами вивчення флюїдних включень у мінералах стало основою їх наукової роботи. Тривалий час світовим лідером у вивченні флюїдних включень у мінералах був Радянський Союз. Такому інтенсивному процесу розвитку досліджень включень сприяли науково-організаційні зусилля М.П. Єрмакова.

Внесок В.А. Калюжного у дослідження флюїдних включень великий і надзвичайно різноманітний, оскільки він вважав за необхідне вивчати включення всебічно. Для становлення нової науки велике значення мають обґрунтовані ним теоретичні основи використання включень для відтворення *PT*-умов їх консервації, аналіз *VTX*-діаграм системи летких і нелетких компонентів, побудова наближеної *VTX*-діаграми системи H_2O — NaCl, питання реконструкції *PT*-умов мінералоутворення у системі H_2O — CO_2, обґрунтування умов тривалого кипіння мінералоутворювальних розчинів тощо. Важливими для реконструкції умов формування геологічних об'єктів стали вивчені В.А. Калюжним різні зміни включень, що відбуваються після їх ізоляції (перенаповнення, розтріскування, зміна форми, питання герметичності вмісту). У колі інтересів вченого була також розробка численних методів дослідження хімічного складу вмісту включень (як твердих, так і рідких складових), мікроколориметричне визначення pH і окремих хімічних елементів у розчинах включень тощо. Вчений розвинув ряд методів вивчення хімічного складу газів, вилучених з включень (окремих і валовий склад), розробив установку для вилучення CO_2 із порід і мінералів і його експресного аналізу, запропонував схему відбору проб на ізотопний аналіз вуглецю тощо. На той час не існувало термо- і кріокамер та інших установок для вивчення вклю-

чень. У Львові їх конструювали і виготовляли за участі Володимира Антоновича. Реконструкція умов формування камерних пегматитів Волині, гідротермальних жил Донбасу та інших геологічних об'єктів, що її проводив В.А. Калюжний з використанням результатів вивчення флюїдних включень, відзначається достовірністю і детальністю. Не залишилося поза увагою вченого прикладне застосування результатів дослідження включень.

Теоретичні основи використання включень для реконструкції термобаричних умов їх консервації. Г.К. Сорбі запропонував використовувати включення первісно гомогенного наповнення для визначення температури утворення мінералів. Відновлюючи шляхом нагрівання первісний гомогенний стан включення можна, на його думку, визначати мінімальні значення температури, близькі до дійсних. Це — основа методу гомогенізації включень. Проте стан науки того часу, у першу чергу фізичної хімії, не дозволив Г.К. Сорбі здійснити більш повну перевірку методу.

Цю перевірку та детальний аналіз здійснив В.А. Калюжний. Він зазначив, що незалежно від заключного фазового переходу температура гомогенізації ($T_г$) включень є останньою можливістю візуально спостерігати за еволюцією його вмісту. Але гомогенний стан включення далеко не завжди відповідає параметрам його консервації. Температура гомогенізації включень може дорівнювати, бути більшою або меншою за температуру їх захоплення, тобто умов росту або зміни мінералу. Ріст кристалів у гетерогенній флюїдній системі супроводжується консервацією включень гетерогенного походження, що мають як гомо-, так і гетерогенне захоплення. $T_г$ включень гомогенного захоплення відповідає дійсній температурі його консервації; а $T_г$ включень гетерогенного захоплення перевищують її. У мінералах, що сформувалися у гомогенній флюїдній системі, утворюються включення гомогенного походження, що мають лише гомогенне захоплення, $T_г$ яких менша за дійсну температуру флюїду.

Подальше, після гомогенізації, відтворення *PT*-параметрів вмісту включень гомогенного походження можливе лише шляхом розгляду відповідних за складом фізико-хімічних систем. І чим більше відповідають експериментально вивчені системи реальному вмісту включення, тим точніше можна реконструювати умови мінералоутворення. Однак для визначення *PT*-умов консервації включень такого типу необхідні ще незалежні методи оцінки температури, або тиску, або й двох цих параметрів мінералоутворення.

Терміни "включення гомогенного й гетерогенного походження" і "включення гомогенного й гетерогенного захоплення" задіяні у генетичній класифікації включень (В.А. Калюжний, 1960; В.А. Калюжный, 1982). Ця класифікація є простою, з чітким критерієм поділу включень на основні одиниці — первинні й вторинні включення, але вона охоплює всі можливі вікові співвідношення між ростом і заліковуванням кристала флюїдом, між аути- й ксеногенними складовими мінералоутворювального середовища різних геологічних процесів.

Вчений наводить ряд ознак, за якими можна відрізняти вторинні включення гетерогенного походження від включень, що зазнали розшнуровування (В.А. Калюжный, 1978).

Визначення *PT*-параметрів консервації включень системи $H_2O + CO_2$. Р. Наккен (1921) припускав можливість існування у природі гетерогенного водного розчину і фази CO_2-флюїду, а В.А. Калюжний і Л.І. Колтун (1953) (В.А. Калюжный, 1954, 1955) вперше довели наявність їх у природному середовищі. В.А.Калюжний (1960) обґрунтував, що для визначення *PT*-параметрів консервації включень гомогенного захоплення системи $H_2O + CO_2$ не можна застосовувати метод суміщених *PT*-діаграм H_2O і CO_2, оскільки компоненти системи відзначаються повною взаємною розчинністю. Тому $T_г$ включення H_2O гомогенного захоплення відповідає температурі його консервації, а відповідний тиск за цієї температури розраховують за включенням CO_2 гомогенного захоплення. Крім того, В.А. Калюжний запропонував графічний метод визначення *PT*-параметрів моменту гомогенізації включень $H_2O + CO_2$.

Вчений зазначив, що метод суміщених діаграм ідеально підходить лише для систем, складених індиферентними між собою фазами.

Набуття включеннями рівноважної форми негативного кристала. У мінералах змінного складу перетворення форми флюїдних включень на шляху до утворення негативного кристала супроводжуються перевідкладанням речовини, що відокремлена від основної маси мінералу світловими облямівками (смужками Бек-

ке). Оскільки склад перевідкладеної речовини залежить від температури, то за зміною показників її заломлення можна відтворити еволюцію температурного режиму мінералоутворення. У топазі з камерних пегматитів Волині за включеннями зі світловими облямівками встановлено, що на заключному етапі їх становлення температура на короткий час різко зросла до значень, вищих від температури кристалізації основної маси кристала топазу (В.А. Калюжный, Д.К. Возняк, 1973).

Рефрактометричний метод визначення загальної сольової концентрації включень. Метод ґрунтується на мікроскопічному спостереженні повного внутрішнього відбиття від включення з використанням столика Федорова й мікроскопа. Точність методу складає ± 0,003—0,005 одиниць показників заломлення (В.А. Калюжный, 1955). За співвідношеннями між хімічними елементами, отриманими за результатами аналізу водних витяжок, і показником заломлення водного розчину включення можна дізнатись про достовірні значення сольової концентрації багатокомпонентного мінералоутворювального флюїду.

Перенаповнення і відносний вік включень. Г.Г. Леммлейн вперше відзначив: "На лінії перетину двох тріщин різного віку молодша тріщина розкриває включення більш старої, уже залікованої тріщини, і вміст цих включень за складом відповідатиме включенням молодшої тріщини. За складом вмісту тріщин різного віку можна зробити висновок про зміни, що відбуваються у середовищі, яке оточує кристал" (1956). Думку щодо встановлення відносного віку включень успішно розвинув В.А. Калюжний (1960, 1966, 1971). Він вперше використав метод перенаповнення включень для обґрунтування еволюції мінералоутворювальних флюїдів у процесі формування камерних пегматитів Волині та гідротермальних жил Донбасу. На основі визначень відносного віку різних типів вторинних флюїдних включень виявлено важливі особливості зміни температури, тиску, хімічного складу, сольової концентрації розчинів, що брали участь у формуванні цих геологічних об'єктів.

Розтріскування включень. За результатами вивчення розтрісканих включень можна детальніше відтворити процес мінералоутворення, оскільки розтріскані включення фіксують дуже важливі його епізоди. Вперше розтріскані включення описали, вказавши на причину їх утворення, Г.Г. Леммлейн і М.О. Клія (1954). Вони експериментально відтворили процес розтріскування однофазових водних включень у натрієвій селітрі під час їх нагрівання. В.А. Калюжний (1982) зауважив, що у природних умовах розтріскування включень можливе як внаслідок підвищення температури, так і за різкого скидання флюїдного тиску мінералоутворювального середовища, в якому перебуває кристал. Були встановлені залежності між значеннями температури гомогенізації й агрегатним станом включень води різного наповнення до і після їх розтріскування, а також температурою, що викликала їх розтріскування. $T_г$ розтріскaних включень може бути меншою, близькою або навіть більшою за температуру розтріскування. Виявлені залежності слід брати до уваги у ході відтворення умов природного розтріскування включень.

Під час формування камерних пегматитів Волині проявилося дворазове розтріскування газово-рідких включень у кристалах кварцу, викликане підвищенням температури, що було короткотривалим та різким. Воно зафіксувало важливі епізоди становлення пегматитів.

Мікроколориметричний метод визначення pH розчинів включень. В.А. Калюжний розробив мікроколориметричний метод вимірювання pH розчинів включень, що дозволяє визначати концентрацію водневих іонів у включеннях розміром до $0,2 \times 0,1 \times 0,05$ мм з точністю ± 0,2—0,3. Окрім визначень pH розчинів включень різного наповнення у кварці, топазі, флюориті з різних геологічних об'єктів автор методу провів також цілеспрямовану роботу з виявлення зміни концентрації водневих іонів у розчинах включень від ранніх до більш пізніх на прикладі мінералів камерних пегматитів Волині. На основі отриманих результатів і вивчення мінеральних парагенезисів обґрунтовано два лужних і три кислотних періоди у процесі формування пегматитів. Абсолютні значення pH мінералоутворювальних флюїдів у природному процесі могли бути дещо іншими, хоча тенденція до зміни кислотності водних розчинів, ймовірно, зберігається.

Тривале кипіння водного розчину у включеннях. В.А. Калюжний (1982) дослідив і дав пояснення явищу як завгодно довгого кипіння водного розчину, густина якого близька до критичної, у включеннях у кристалах топазу з камерних пегматитів Волині. На основі отриманих результатів вчений довів, що у природі

окрім короткотривалого кипіння мінералоутворювального розчину внаслідок різкого спаду флюїдного тиску можливе кипіння, що виникає через нерівномірний обігрів гетерогенного флюїду в області температури, дещо нижчої від критичної. Температурний діапазон кипіння розчину тим ширший, чим більша нерівномірність обігріву порожнини, що заповнена флюїдом. Кипіння може відбуватися протягом тривалого часу. Таким чином, виникли відомі первинні включення з великою кількістю твердих фаз у кристалах топазу з камерних пегматитів Волині, що виріс не із магматичного розплаву, а з водного розчину, що кипів, густина якого близька до критичної.

Вуглеводневі включення. В.А. Калюжним зі співробітниками напрацьовано великий обсяг генетичної інформації, що стосується процесів мінералоутворення за участю вуглеводнів у прожилкових мінералах гідротермально-катагенного походження осадових товщ нафтогазоносних формацій. Зокрема, у кварці типу "мармароських діамантів" південно-західного схилу Українських Карпат виявлено водні й вуглеводневі (від метанових розчинів до легких нафт) включення, тиск у момент консервації яких сягав 250—300 МПа, а температура — 230—240 °С.

Виявлена також стадійність катагенного мінералоутворення та зональність розподілу вуглеводнів за включеннями у мінералах як за латераллю, так і за вертикаллю осадових товщ Львівського палеозойського прогину.

За результатами вивчення включень метанових розчинів у кальцитах з викидів грязьових вулканів Керченського й Таманського п-вів оцінено термобаричні параметри формування їх глибинних осередків.

І, насамкінець, підсумуємо, що В.А. Калюжний багато зробив для того, щоб стало очевидним, що включення неможливо інтерпретувати примітивно, що достовірність відтворення умов мінералоутворення за флюїдними включеннями залежить від багатьох чинників, у тому числі від фаховості, обізнаності та уважності дослідника.

Д.К. Возняк

ПАМЯТИ ЮРИЯ АЛЕКСЕЕВИЧА РУСЬКО

3 июня 2012 г. на 83-м году жизни трагически погиб известный ученый-минералог, исследователь кор выветривания кристаллических пород Украинского щита, заведующий Геологическим музеем с 1985 по 2009 г., профессор Юрий Алексеевич Русько.

Ю.А. Русько родился в Киеве 24 марта 1930 г. в семье студентов — Алексея Никитича и Марии Ивановны Русько. В 1938 г. поступил в 79-ю среднюю школу. В военное время с 1941 по 1944 г. был в эвакуации — в городах Уфа и Кзыл-Орда. За организацию и активное участие в сборе металлолома для производства советских танков пионер Юра Русько был удостоен личной благодарности главнокомандующего Красной Армии И.В. Сталина.

Вернувшись из эвакуации в г. Киев с 1944 по 1948 г. закончил школу, а в 1953 г. — геологический факультет Киевского государственного университета им. Т.Г. Шевченко, получив специальность геолога-геохимика. По окончании университета отличника учебы оставили в аспирантуре при кафедре минералогии и геохимии. В 1957 г. он защитил кандидатскую диссертацию на тему "Минералогические исследования юрских глинистых образований северно-западной окраины Донбасса и отложений западных окраин Донбасса и сопредельных частей Днепрово-Донецкой впадины" по специальности "минералогия" под руководством доцента Б.А. Гаврусевича.

С 1956 г. Ю.А. Русько работал в Институте геологических наук АН УССР, начав с должности младшего научного сотрудника. Под его руководством в Институте в отделе литологии создана первая лаборатория электронной микроскопии, а затем и лаборатория по исследованию глин, изучавшая глинистые минералы многих промышленных месторождений каолинов Украины. В конце 1960 г. лаборатория вошла в состав отдела литологии, а в 1963 г. — новообразованного отдела коры выветривания. В 1962 г. Ю.А. Русько было присвоено ученое звание старшего научного сотрудника по специальности "минералогия", а в 1958—1959 гг. Юрий Алексеевич проходил девятимесячную научную стажировку, посвященную методам изучения глинистых минералов на Ротамстэдской экспериментальной станции (Великобритания).

С декабря 1964 по январь 1968 г. по направлению Министерства иностранных дел СССР он работал советником ЮНЕСКО в Париже и руководил осуществлением проектов Программы развития ООН по созданию технических высших учебных заведений в развивающихся странах (Индии, Малайзии, Мальте, Пакистане и Монголии). С 1968 г. вернувшись в Институт Юрий Алексеевич заведовал лабораторией рентгенографии и электронной ми-

кроскопии, был старшим научным сотрудником отдела геологии и геохимии коры выветривания.

В январе 1969 г. вместе с отделом перешел в новообразованный Институт геохимии и физики минералов АН УССР (ныне Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н. П. Семененко НАН Украины). В это время он глубоко изучал коры выветривания Украинского щита (УЩ), рассматривая формирование каолинов как одно из звеньев геохимического цикла силикатов УЩ. С привлечением комплекса физико-химических, электронно-микроскопических, рентгенографических методов, в том числе вакуумного декорирования, были исследованы первичные и вторичные каолины УЩ и каолины Закарпатья, имеющие гидротермальный генезис. Он провел детальные исследования процесса выветривания породообразующих минералов и особенностей минералогических трансформаций, происходящих при этом, обосновав концепцию о процессе каолинизации кристаллических пород при выветривании как о водородном метасоматозе. В его работах описан минеральный аспект каолинизации наряду с детальным онтогеническим исследованием каолинита, выявлены структурные и кристалломорфологические особенности конечного продукта выветривания — каолинита.

Исследования Юрия Алексеевича имеют научный и практический интерес, поскольку в Украине сосредоточено 119 месторождений и проявлений первичных каолинов и 35 — вторичных. Им опубликовано более 100 научных работ, в том числе 3 монографии. Монография "Каолинизация и каолины Украинского щита", изданная в 1976 г., до сих пор служит настольной книгой для геологов, изучающих коры выветривания.

Ю.А. Русько был избран членом рабочей группы "Генезис каолинов" Международной программы геологической корреляции (МПГК), а с 1972 г. — заместителем председателя Межведомственной комиссии СССР по глинам.

В феврале 1975 г. Ю.А. Русько защитил докторскую диссертацию на тему "Каолиновая кора выветривания УЩ (минералогия и генезис)", а в 1976—1978 гг. был заведующим кафедрой минералогии и геохимии Киевского государственного университета. В 1978 г. ученый был утвержден в звании профессора.

С 1978 по 1985 г. Юрий Алексеевич работал старшим советником Секретариата ЮНЕСКО в Париже и занимался в рамках МПГК программой "Междисциплинарные исследования Земной коры", в совершенстве знал английский и французский языки.

С 1985 по 2009 г. Ю.А. Русько работал заведующим Геологическим музеем Национального научно-природоведческого музея НАН Украины, где показал себя опытным руководителем и организатором музейной работы. При его непосредственном участии были значительно пополнены экспозиции, касающиеся полезных ископаемых Украины, минералогии, общих геологических процессов, эстетики камня. Юрий Алексеевич занимался геологическими памятниками, их описанием и вопросами их сохранения. По его инициативе Музей пополнился коллекцией минералов, собранной академиком А.С. Поваренных, насчитывающей 900 минеральных видов. Общий список минеральных видов в Геологическом музее сейчас насчитывает 1451 единицу. Все они вошли в Каталог, изданный в 2008 г. под руководством и при участии Ю.А. Русько.

Он был не только выдающимся минералогом и исследователем минералов глин, их месторождений, но и талантливым воспитателем молодежи.

Юрий Алексеевич и его жена Алла Александровна вырастили и воспитали двух дочерей — Марию и Татьяну, у них четверо внуков, окруженных любовью и заботой.

Светлая память о Юрии Алексеевиче и Алле Александровне, проживших вместе около 60 лет, сохранится в сердцах их родных и близких, коллег-геологов, благодарных соратников и учеников.

Е.Ф. Шнюков, А.А. Вальтер,
Б.Ф. Зарицкий, А.Н. Пономаренко,
Е.Е. Гречановская, Г.Б. Паталаха

ПАМ'ЯТІ СПЕЦІАЛІСТА

9 липня на 75-му році життя пішла від нас Людмила Миколаївна Єгорова, знаний спеціаліст у галузі рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізу. Три десятки років Людмила Миколаївна пропрацювала у стінах Інституту геохімії та фізики мінералів АН УРСР — від часу його створення в 1969 р. Через пару років після перейменування установи на Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення (ІГМР) НАН України Людмила Миколаївна через обставини, що склалися, пішла на заслужений відпочинок, хоча ще була повна сил і бажання працювати. Майже до останніх днів її життя до неї зверталися за консультаціями, неодноразово вона приїздила в Інститут, щоб розібратися на місці у складних випадках діагностики мінералів.

Народилася Людмила Єгорова 16 грудня 1937 р. в м. Горлівка Донецької обл. в сім'ї інженера гірничої справи. Золота медаль, з якою вона закінчила середню школу, відкрила їй шлях до найсильнішого вишу Радянського Союзу — Московського університету. Уродженка Донбасу обрала навчання на геологічному факультеті, після закінчення якого в нагороду за успішне навчання і громадську роботу її направили досліджувати алмази в Якутський філіал Сибірського відділення АН СРСР. Тут вона зустріла свою долю — випускника Ленінградського гірничого інституту і через пару років разом з чоловіком і дочкою переїхала до Києва. Так доля привела її до Інституту геохімії та фізики мінералів.

Вона працювала на різних посадах — інженера, наукового співробітника, завідувача лабораторії, але завжди виконувала ту саму роботу — діагностику мінералів методом рентгеноструктурного мікроаналізу. Її фаховою допомогою користувалися аспіранти-початківці і всесвітньо відомі академіки. Сучасним дослідникам, до послуг яких надаються мікрозонди та електронні мікроскопи з дифракційними приставками, складно зрозуміти ту роль, яку відігравав метод "мікрорентгену" у 1960—1980 рр. Тоді макромінералогічні методи, що вимагали значних наважок мінералів, перестали задовольняти дослідників, а період наномінералогії з електронними мікроскопами ще не настав. Об'єктами дослідження мінералогів були мікрокількості мінералу. Найчастіше виникала необхідність діагностики поодиноких мінеральних зерен, які можна було роздивитися лише за допомогою мікроскопа. Розроблена у лабораторії рентгеноструктурного аналізу методика отримання дебаєграм за допомогою рентгенівських камер збільшеного діаметра дозволяла не тільки надійно діагностувати зерна розміром 1,0—0,1 мм, але й розрахувати параметри елементарної комірки структури мінералу. Це була дуже кропітка і віртуозна робота: приклеїти розтерте в порошок мікроскопічне зерно до голки, закріпити її на осі камери, проявити рентгенівський знімок після експозиції, не зіпсувавши отриману дебаєграму проявником чи фіксажем, заміряти відстані між лініями на дебаєграмі за допомогою компаратора і, нарешті, діагностувати мінерал, зіставляючи заміряні значення з еталонними.

На той час вже існували дифрактометри, які дозволяли діагностувати мінерали швидше, простіше і розраховувати параметри комірки з більшою точністю. Але де назбирати аж 100 мг мінералу? Тому всі, хто працював з мінеральною речовиною, знову й знову зверталися до завідувача лабораторії рентгеноструктурного аналізу. Через руки Л.М. Єгорової пройшло стільки мінералів, що ледве глянувши на ще вологу плівку вона здебільшого могла відразу сказати, який це мінерал. Проте "вирок" виголошувала лише після обрахунку ліній.

Зрозуміло, що рідкісні мінерали потребували більш ретельної роботи: знімали не одну дебаєграму, зіставляли її з різними еталонами. Але коли Л.М. Єгорова робила остаточний висновок, то не було випадку, щоб вона його змінила! Таким чином були зафіксовані знахідки армолколіту, бавеніту, бариліту, бетехтініту, арменіту, астрофіліту, бербанкіту — нових мінеральних видів для території Радянського Союзу, України чи її окремих регіонів. Лише в "Мінералогічному журналі" за її участі було опубліковано два десятки статей про нові знахідки мінералів або їхні структурні особливості. Створення довідника "Мінерали України" (Київ : Наук. думка, 1990) значною мірою базувалося на визначеннях Л. Єгорової. Іноді ці визначення йшли в розріз з даними авторитетних вчених. Людмила Миколаївна вперше діагностувала монацит в рудах Азовського Zr-REE родовища, що спочатку було зустрінуто з недовірою. А через два роки про монацит заговорили як про досить поширений мінерал родовища. Сама Людмила Миколаївна неодноразово розповідала про суперечки, які були у неї з академіком О.С. Поваренних. Як він привселюдно висловлював свій сумнів щодо діагностики зразка, а потім йому доводилося скромно вибачатися за свою помилку.

Портрет спеціаліста не був би повним, якби не згадати про суто людські якості Людмили Миколаївни, — її щиру приязність до всіх, стриманість у найскрутніших ситуаціях, доброзичливе ставлення до колег і підлеглих. Саме це забезпечувало здоровий робочий клімат у колективі. Окрім широкої ерудованості, знання літератури, захоплення мистецтвом її вирізняла велика внутрішня культура. Вона була уважною до сімейних обставин усіх колег, з якими тісно співпрацювала, щиро цікавилася здоров'ям їхніх батьків, атмосферою в сім'ї, а найбільше — молодшим поколінням. Діти друзів і колег — всі були її "подружками", вона з року в рік слідкувала за їхніми успіхами, причому завжди пам'ятала, у який клас вони перейшли чи який факультет обрали для продовження навчання. Тепер ці діти виросли, але пам'ять про Людмилу Миколаївну зберегли назавжди. Завжди пам'ятатимуть її всі ті, хто працював і спілкувався з нею, хто щиро її любив.

Прикро, що ІГМР втратив такого Спеціаліста, а Світ — таку Людину.

Ганна Кульчицька

НАШІ АВТОРИ

Бондаренко Сергій Миколайович — канд. геол. наук, с. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Брик Олександр Борисович — д-р фіз.-мат. наук, чл.-кор. НАН України, проф., зав. від. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Вальтер Антон Антонович — д-р геол.-мінерал. наук, зав. від. ІПФ НАН України, Київ-Суми

Возняк Дмитро Костянтинович — д-р геол. наук, зав. від. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Гречановська Олена Євгенівна — канд. геол. наук, н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Грінченко Олександр Вікторович — канд. геол.-мінерал. наук, доц. Київ. нац. ун-т ім. Тараса Шевченка, 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

Зарицький Борис Федорович — д-р геол.-мінерал. наук, проф. ІГН НАН України, Київ

Зінченко Олег Володимирович — канд. геол.-мінерал. наук, доц. 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

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

Лісна Ірина Михайлівна — канд. геол.-мінерал. наук, с. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Осьмачко Любов Степанівна — канд. геол.-мінерал. наук, с. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Паталаха Галина Борисівна — д-р геол.-мінерал. наук, с. н. с. ННПМ НАН України, Київ

Платонов Олексій Миколайович — д-р геол.-мінерал. наук, проф., пров. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Пономаренко Олександр Миколайович — д-р геол. наук, чл.-кор. НАН України, дир. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Самборська Ірина Анатоліївна — докторант. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Скуратівський Сергій Євгенович — студент. Київ. нац. ун-т ім. Тараса Шевченка, Київ

Соболєв Віктор Борисович — н. с. Техн. центр НАН України, Київ

Степанюк Леонід Михайлович — д-р геол. наук, заст. дир. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Сьомка Володимир Олексійович — канд. геол.-мінерал. наук, зав. від. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Таращан Аркадій Миколайович — д-р геол.-мінерал. наук, пров. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Хоменко Володимир Михайлович — канд. геол.-мінерал. наук, пров. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Шнюков Євгеній Федорович — д-р геол.-мінерал. наук, акад. НАН України, проф., дир. ВМГОР НАН України, Київ

Щербак Микола Петрович — д-р геол.-мінерал. наук, акад. НАН України, проф., радник при дирекції. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

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.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

У "Мінералогічному журналі. Mineralogical Journal (Ukraine)" друкуються оригінальні статті, огляди, рецензії та матеріали хронікального характеру, що висвітлюють питання мінералогії, геохімії, петрології, рудоутворення, мінералогічних і геохімічних методів пошуку та оцінки родовищ корисних копалин. Статті приймаються на розгляд редколегії за умови, що вони не були опубліковані раніше і не подані для опублікування в інших виданнях.

Статті публікуються однією з трьох мов: українською, російською, англійською.

Загальні вимоги

Стаття подається до редакції у електронному вигляді (на диску або електронною поштою) та у двох твердих копіях, підписаних всіма авторами.

Порядок розміщення матеріалів у файлі та твердих копіях: текст, література, іншомовні резюме, таблиці, рисунки, підрисункові підписи, відомості про авторів. Всі сторінки нумеруються. Кожний рисунок і кожна таблиця подаються на окремій сторінці. На окремих сторінках подаються також два іншомовних резюме відносно тексту статті.

Обсяг статті, включаючи таблиці і резюме, **не повинен перевищувати 25 стор.**

Для статей українською або російською мовами резюме англійською мовою (*Summary*) має бути розширеним до 1 сторінки та включати основні відомості про об'єкти, методи досліджень, отримані результати та висновки. Перед текстом *Summary* **англійською мовою** дублюються назва статті, прізвища і ініціали авторів (прізвища — відповідно до закордонного паспорту).

До друку приймаються *структуровані* статті. Обов'язковими розділами оригінальних статей є *вступ*, що включає історію вивчення питання, постановку проблеми та цілі (мету), *методика досліджень* — опис об'єктів (зразків) та методів досліджень, *результати* та *обговорення* — виклад отриманих авторами результатів та їх обговорення, *висновки*.

Перед списком використаної літератури рекомендується розміщати короткий розділ *"Подяки"* (*Acknowledgements*), у якому автори висловлюють подяку фахівцям, які допомагали під час виконання аналітичних робіт, розрахунків, надали суттєві поради, а також організаціям, що надали допомогу під час виконання робіт (матеріальна підтримка, доступ до приладів, об'єктів досліджень, документації).

Відомості про авторів подаються на окремій сторінці. Для кожного автора вказуються ім'я, по батькові, прізвище; науковий ступінь, вчене звання, посада; повне найменування організації — місце основної роботи, її адресу. Для **контактної особи з числа авторів** слід вказати також номер телефону та електронну адресу.

Оформлення

Тексту статті має передувати цифровий шифр УДК, прізвища всіх авторів, назва статті і резюме мовою статті.

Текст має бути набраний у форматі *MS WORD* шрифтом *Times New Roman Cyr* (розмір — 12 pt) через 1,5 інтервали, на сторінці формату А4 (210 × 297 мм).

Поля: нижнє, верхнє, ліве, праве — 20 мм.

Над-, підрядкові *індекси, формули і математичні знаки* слід набирати з використанням додатка *MS EQUATION* 5.0. *Фізичні величини* необхідно наводити в одиницях СІ, згідно зі стандартом СЕВ 1052-78 «Метрология. Единицы физических величин».

Іноземні прізвища, *географічні назви* країн у тексті мають бути наведені в українській, російській або англійській (відповідно до мови тексту статті) транскрипції.

Таблиці повинні мати назву. Назви таблиць мають дублюватися **англійською мовою**. Примітки і виноски до таблиць слід друкувати безпосередньо під ними. Таблиці набираються шрифтом *Times New Roman Cyr* (розмір 8—10 pt). Кожному значенню у таблиці повинна відповідати одна комірка.

Ілюстрації надавати у електронному вигляді у форматах *COREL*, *TIF*, *JPG* з роздільною здатністю 300 *dpi* для напівтонових рисунків, 600 *dpi* — для штрихових. У твердих копіях — на одній стороні аркуша, на звороті якого необхідно вказати номер ілюстрації. На фотографіях (тільки ч/б) вказувати верх і низ та масштаб (для мікрофото — збільшення). *Текст на рисунках* (назви, осі, умовні позначення тощо) має бути англійською мовою; *підписи до рисунків* мають дублюватися **англійською мовою**.

Бібліографія. Перелік використаної літератури складають в алфавітно-хронологічному порядку. Посилання на літературні джерела слід наводити у квадратних дужках цифрами, що відповідають їх порядковим номерам за переліком.

У бібліографічних даних про використане видання необхідно вказати: (а) для книг — прізвище з ініціалами автора, назву книги, місто, видавництво, рік видання і повну кількість сторінок; (б) для статей — прізвище з ініціалами автора, назву статті, скорочену назву журналу чи збірника, рік і том (підкреслити), номер журналу, сторінки початку і кінця статті.

Посилання на неопубліковані матеріали не припускаються.

Додаткові відомості

У випадку переробки статті датою її надходження вважається день одержання редакцією дороблено тексту.

У випадку відхилення статті редакція висилає авторам повідомлення і повертає один примірник твердої копії.

За зміст матеріалу статті та достеменність, точність наведених в ній фактів, даних, бібліографічних довідок, цитат, написання географічних назв, власних імен тощо **несе відповідальність автор**.

У разі передруку матеріалів необхідно посилатися на "Мінералогічний журнал. Mineralogical Journal (Ukraine)".

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ

MINERALOGICAL JOURNAL (UKRAINE)

ISSN 0204-3548. Мінерал. журн. 2012. Т. 34, № 3, 1–98

Індекс 70574