

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ • MINERALOGICAL JOURNAL (UKRAINE) • Том (Volume) 35 • № 3 • 2013

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ

ISSN 0204-3548

MINERALOGICAL JOURNAL (UKRAINE)

ЖУРНАЛ



35 TOM
volume

3

2013

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)
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)
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)

Завідуюча редакцією
Н.Р. Калмикова

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

АДРЕСА РЕДАКЦІЇ

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

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)
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)
L.M. Stepanyuk (Ukraine)
G. Udubaşa (Romania)
V.S. Urusov (Russia)
V.M. Zagnitko (Ukraine)
Ed.Ya. Zhovynsky (Ukraine)

Head of the Editorial Staff
N.R. Kalmykova

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

EDITORSHIP ADDRESS

34, Palladina Prospect, 03680, Kyiv-142,
M.P. Semenenko Institute of Geochemistry,
Mineralogy and Ore Formation
of the NAS of 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 від 16.06.2007 р.

Друкується за постановою редакційної колегії журналу

Технічний редактор *Т.М. Шендерович*

Комп'ютерна верстка *В.Г. Веденської*

Здано до набору 15.08.2013. Підп. до друку 04.09.2013. Формат 60×84/8. Папір. офс. № 1. Гарн. Ньютон.
Друк офсетний. Умов. друк. арк. 12,09. Обл.-вид. арк. 12,30. Тираж 241 прим. Зам. 3675.

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.

Национальная академия наук Украины
Институт геохимии, минералогии и рудообразования имени Н.П. Семененко
Институт геологии и геохимии горючих ископаемых
НАН Украины (ИГГТИ НАН Украины)
ТОВ «Поисковая и экологическая геохимия»

1–2 июля 2014 г. в Киеве проводят
международную научную конференцию

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПОИСКОВОЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ГЕОХИМИИ

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ КОНФЕРЕНЦИИ:

- Поисковая геохимия
- Экологическая геохимия
- Геохимия процессов гипергенеза
- Геохимия отдельных элементов
- Геохимия ландшафтов

Сопредседатели Оргкомитета:

ПОНОМАРЕНКО А.Н. — чл.-корр. НАН Украины, директор ИГМР НАН Украины
ЖОВИНСКИЙ Э.Я. — чл.-корр. НАН Украины, зав. отделом поисковой и экологической геохимии ИГМР НАН Украины
ПАВЛЮК М.И. — чл.-корр. НАН Украины, директор ИГГТИ НАН Украины.

Рабочие языки конференции: украинский, русский, английский (перевод докладов не предусмотрен).

Заявку для участия в конференции и тезисы просим прислать **до 15 января 2014 г.**

Место проведения: Украина, Киев, просп. Акад. Палладина, 34
Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семененко НАН Украины (ИГМР НАН Украины)

Регистрационный взнос за участие в конференции с публикацией тезисов в сборнике трудов конференции составляет — **200 гривен** (очное участие), — **100 гривен** (заочное участие), для зарубежных участников **50 и 25 USD**. В эту сумму включены: организационные расходы, пакет информационных документов, сборник трудов конференции.

Контрольные сроки:

15 января 2014 г. — завершение приема заявок на участие;

15 февраля 2014 г. — завершение приема тезисов и регистрационных взносов;

15 мая 2014 г. — рассылка приглашений на конференцию.

Ученый секретарь: Жук Елена Анатolieвна — канд. геол. наук.

Контакты: Tel. +38(044) 424-03-05; Fax +38(044) 424-12-70;
моб. тел: +38 (067) 772-66-12; E-mail: ekogeochem@mail.ru

Информация на сайте Института геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семененко НАН Украины: <http://www.igmof.org.ua/uk>

На першій стор. обкладинки: Мінерал чароїт, збільшено.

Фото канд. фіз.-мат. наук Н.А. Колтового, Москва.

На четвертій стор. обкладинки: Кристали печерного гіпсу, зменшено.

Фото асп. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України В.М. Бельського

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ

ТОМ 35 • 3 • 2013

ЛИПЕНЬ – ВЕРЕСЕНЬ

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



ЗМІСТ

Мінералогія

- БРИК А.Б., ФРАНК-КАМЕНЕЦКАЯ О.В., ДУБОК В.А., КАЛИНИЧЕНКО Е.А., КУЗЬМИНА М.А., ЗОРИНА М.Л., ДУДЧЕНКО Н.А., КАЛИНИЧЕНКО А.М., БАГМУТ Н.Н. Особенности изоморфных замещений в синтетических карбонатфторапатитах 3
- ХОМЕНКО В.М., РЕДЕ Д., КОСОРУКОВ О.О., СТРЕКОЗОВ С.М. Бритоліт, церит та бастнезит Анадольського рудопрояву (Східне Приазов'я) 11
- MIKUŠ T., SHO VAN M., PONOMARENKO O., BONDARENKO S., GRINCHENKO O. Hydrothermal Nickel Mineralization from the Black Shales in Čierna Lehota (Western Carpathians, Slovakia) 27
- СИЛАЕВ В.И., ЛЮТОЕВ В.П., ПЕТРОВСКИЙ В.А., ХАЗОВ А.Ф. Опыт исследований природных углеродистых веществ и некоторых их синтетических аналогов методом рамановской спектроскопии 33
- VALTER A.A., ENGLEBRECHT A.C., MAGILIN D.V., PONOMAREV A.A., PISANSKY A.I., PONOMAREV A.G. Evaluation of a Calcium-Rich Uraninite Composition by Electron and Proton Microprobe 48
- КАДОШНИКОВ В.М., ШЕХУНОВА С.Б., ЗАДВЕРНЮК Г.П., МАНИЧЕВ В.И. Аутигенные минералы бентонитовой глины Черкасского месторождения 54

Геохімія

- ДУБИНА О.В., КРИВДІК С.Г. Геохімія рідкіснометалевих сієнітів Українського щита 61
- СТЕПАНЮК Л.М., ГАЦЕНКО В.А., ЛОБАЧ-ЖУЧЕНКО С.Б., БАЛАГАНСКИЙ В.В., БАЛТЫБАЕВ Ш.К., ДОВБУШ Т.И., ЮРЧЕНКО А.В. Калиевые мафитовые дайки побужского гранулитового комплекса: геологическое положение, вещественный состав, петрогенезис, возраст 73
- МАРІНІЧ О.В., ПЕРКАТИЙ К.Є., КОЛЯБИНА І.Л., БОНДАРЕНКО Г.М. Фактори міграції ^{226}Ra , ^{210}Pb та ^{210}Po у хвостосховищах колишнього ВО "Придніпровський хімічний завод" 85

Дискусії, критика, бібліографія

- ПАВЛУНЬ Н.Н., СИВОРОНОВ А.А. Рецензия на трехтомное издание "Историческая минералогия" 93

Хроніка

- Повідомлення щодо нового складу Національного стратиграфічного комітету (НСК) України 95
- Александр Борисович БРИК (к 70-летию со дня рождения) 98

- Наші автори 104

MINERALOGICAL JOURNAL (UKRAINE)

VOL. 35 • 3 • 2013

JULY–SEPTEMBER

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

CONTENTS

Mineralogy

- BRİK A.B., FRANK-KAMENETSKAYA O.V., DUBOK V.A., KALINICHENKO E.A., KUZ'MINA M.A., ZORINA M.L., DUDCHENKO N.O., KALINICHENKO A.M., BAGMUT N.N. The Features of Isomorphic Substitutions in Synthetic Carbonatefluorapatites. 3
- KHOMENKO V.M., RHEDE D., KOSORUKOV O.O., STREKOZOV S.M. Britholite, Cerite and Bastnäsite in Anadol Ore Occurrence (Eastern Azov Area) 11
- MIKUŠ T., CHOVAN M., PONOMARENKO O., BONDARENKO S., GRINCHENKO O. Hydrothermal Nickel Mineralization from the Black Shales in Čierna Lehota (Western Carpathians, Slovakia) 27
- SILAEV V.I., LUTOEV V.P., PETROVSKY V.A., KHAZOV A.F. Experience of Research of Natural Carbonaceous Substances and Some Their Synthetic Analogs by Raman Spectroscopy 33
- VALTER A.A., ENGLEBRECHT A.C., MAGILIN D.V., PONOMAREV A.A., PISANSKY A.I., PONOMAREV A.G. Evaluation of Calcium-Rich Uraninite Composition by Electron and Proton Microprobe 48
- KADOSHNIKOV V.M., SHEKHUNOVA S.B., ZADVERNYUK H.P., MANICHEV V.I. Authigenic Minerals in the Bentonite Clay of Chercassy Deposit 54

Geochemistry

- DUBYNA O.V., KRYVDIK S.G. Geochemistry of Rare-Metal Syenites of the Ukrainian Shield. 61
- STEPANYUK L.M., GATSENKO V.A., LOBACH-ZHUCHENKO S.B., BALAGANSKY V.V., BALTYSBAEV Sh.K., DOVBUSH T.I., YURCHENKO A.V. Potassic Mafic Dikes of the Bug Granulite Complex: Geological Setting, Chemical Composition, Petrogenesis, Age 73
- MARINICH O.V., PERKATY K.YE., KOLIABINA I.L., BONDARENKO G.M. Factors Affecting ^{226}Ra , ^{210}Pb and ^{210}Po Migration in Tailings Dumps of the Former Production Association "Prydniprovsky Chemical Plant" 85

Discussions, Criticism and Bibliography

- PAVLUN N.N., SIVORONOV A.A. Review of the three volume edition "Historical Minerageny" 93

News Items

- Information on the New Staff of National Stratigraphic Committee (NSC) Ukraine 95
- Alexandr Borisovich BRİK (On His 70th Birthday) 98

- Our Authors 104

УДК 549.753.1:548.32:543.442.2:543.429.22/.23

А.Б. Брик¹, О.В. Франк-Каменецкая², В.А. Дубок³, Е.А. Калиниченко¹,
М.А. Кузьмина², М.Л. Зорина², Н.А. Дудченко¹, А.М. Калиниченко¹, Н.Н. Багмут¹

¹ Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеново НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: abrik@igmof.gov.ua

² Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. проф. образования "С.-Петербург. гос. ун-т"
199034, г. Санкт-Петербург, Россия, Университетская наб., 7/9

³ Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, ул. Кржижановского, 3

ОСОБЕННОСТИ ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ В СИНТЕТИЧЕСКИХ КАРБОНАТФТОРАПАТИТАХ

С помощью рентгеноструктурных и спектроскопических (ЯМР, ИКС, ЭПР) методов исследованы закономерности изоморфных замещений в катионных и анионных позициях в структуре фторапатита (ФАП). Методом обратного соосаждения синтезированы ФАП с разным содержанием F, Ca, Na, CO_3^{2-} и OH-групп. При частичных замещениях $\text{Ca} \rightarrow \text{Na}$, $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ и одинаковом содержании F параметр элементарной ячейки a уменьшается, а параметр c увеличивается. Снижение содержания F приводит к обратным закономерностям: a увеличивается, а c уменьшается. Аналогичная закономерность наблюдается в апатитах в изоморфном ряду $\text{F} \rightarrow \text{OH}^-$: рост параметра a и снижение параметра c . Определены характеристики спектров ЯМР ядер ^{31}P , ^{19}F и ^1H , а также их зависимость от особенностей структуры и состава исследованных образцов. Благодаря использованию комплекса спектроскопических методов показано, что углерод входит в структуру синтезированных апатитов в виде ионов CO_3^{2-} (в основном В-тип замещения) и нейтральных молекул CO_2 , замещающих вакантные позиции F в каналах структуры.

Ключевые слова: синтез, карбонатфторапатит, ядерный магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс, рентгеноструктурный анализ, инфракрасная спектроскопия.

Введение. Карбонатфторгидроксилапатиты достаточно широко распространены в неживой природе и в высокоминерализованных тканях живых организмов. Они встречаются в различных породах [3, 11, 13, 15, 16 и др.] и их кристаллохимия в той или иной мере отражает их генезис. В синтетических и биологических карбонатсодержащих апатитах концентрация карбоната находится в диапазоне 1—9 мас. % [4, 5, 8, 10, 17 и др.]. Роль ионов CO_3^{2-} в биологической минерализации твердых тканей до сих пор до конца не выяснена. Известно, что наличие карбоната в апатите

увеличивает его реакционную способность и растворимость — свойства, наиболее важные для процесса ре- и деминерализации твердых биологических тканей [17]. Ионы CO_3^{2-} могут замещать ионы OH^- (F^-) в каналах структуры апатита вдоль оси [001] (А-тип замещения) и ионы PO_4^{3-} (В-тип замещения) [4, 6, 9, 10, 13, 18, 19 и др.]. При В-типе замещения с увеличением содержания CO_3^{2-} параметр элементарной ячейки a уменьшается, параметр c немного увеличивается. Замещение А-типа приводит к существенному росту параметра a и незначительному снижению параметра c .

До конца не выяснена и роль молекул H_2O в природных и синтетических карбонатапатитах, хотя известно, что они входят в структуру именно таких соединений. Это существенно,

© А.Б. БРИК, О.В. ФРАНК-КАМЕНЕЦКАЯ,
В.А. ДУБОК, Е.А. КАЛИНИЧЕНКО,
М.А. КУЗЬМИНА, М.Л. ЗОРИНА, Н.А. ДУДЧЕНКО,
А.М. КАЛИНИЧЕНКО, Н.Н. БАГМУТ, 2013

т. к. апатиты кристаллических пород представляют собой в основном фторапатиты (ФАП), а синтетические и биогенные апатиты формируются в водной среде.

Проведены многочисленные исследования структуры и состава абиогенных природных, биологических и синтетических карбонат-apatитов с применением разных физических методов [2, 7, 11, 13, 14, 16, 18, 19 и др.]. Определены места локализации ионов CO_3^{2-} , идентифицированы различные карбонатсодержащие ион-радикалы (CO_2^- , CO_3^- , CO_3^{3-}), фтор- и гидроксилсодержащие кислородные парамагнитные центры ($\text{F}^- - \text{O}^- - \text{F}^-$, $\text{OH}^- - \text{O}^- - \text{OH}^-$, $\text{OH}^- - \text{O}^-$ и др.). Однако особенности сложного изоморфизма карбонат-apatитов остаются дискуссионными и недостаточно изученными. Одна из причин этого — разобщенность исследователей, использующих спектроскопические и дифракционные методы исследования, что не позволяет дать совместную взаимодополняющую интерпретацию полученных результатов.

Синтез аналогов биоapatитов и изучение особенностей их строения важны и с научной, и с прикладной точки зрения. Получение максимально подобных биоapatиту по структуре и составу синтетических аналогов существенно для их ассимиляции в биологических тканях.

Целью данной работы было изучение ионных замещений в анионных и катионных позициях синтетических карбонатфторапатитов (КФАП) и сопутствующих дефектов, в том числе вхождение молекул H_2O в структуру, с помощью методов ЭПР и ЯМР с привлечением данных порошковой рентгенографии и ИК-спектроскопии.

Объекты и методы исследования. *Объекты исследования* — монофазные образцы ФАП с содержанием CO_2 0—4,03 мас. %, синтезированные методом обратного осаждения [10] (табл. 1). Синтез апатитов проводили при температуре 90—100 °С. В 1 М раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ добавляли по каплям при непрерывном перемешивании 0,1 М раствор гидрокарбоната и гидрофосфата натрия ($\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{HPO}_3$), в ряде случаев — совместно с гидрокарбонатом и гидрофосфатом аммония ($\text{NH}_4\text{HCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$). Добавляемый раствор содержал NaF в таком количестве, чтобы отношение F/P составляло 0,4—0,5. Значения pH на уровне 8—10 поддерживали, добавляя раствор NaOH или NH_4OH . После завершения осаждения раствор выдерживали в течение 2 ч при температуре 90—100 °С, затем осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу при $T = 110$ °С в течение суток.

Все образцы были исследованы с помощью методов рентгеновской порошковой дифрактометрии, инфракрасной спектроскопии (ИКС) и различных химических методов. Рентгеновские исследования по методу порошка (фазовый анализ, определение параметров элементарной ячейки) проводили на дифрактометре ДРОН (Cu-K α или Co-K α , графитовый монохроматор). Параметры элементарной ячейки определяли по методу наименьших квадратов по 10—14 рефлексам. В качестве внутреннего эталона применяли германий. Дальнейшие исследования (ИКС, определение элементного состава) проводили на монофазных образцах. ИК-спектры апатитов были сняты в области 400—1700 cm^{-1} на спектрометре с разрешени-

Таблица 1. Фазовый состав, параметры элементарной ячейки и химический состав апатитов

Table 1. Phase composition, parameters of elementary cell and chemical composition of apatites

Номер образца	Параметры элементарной ячейки,		Химический состав, мас. %							Относительное количество замещения В-типа, %
	<i>a</i>	<i>c</i>	CO_2	F	CaO	P_2O_5	Na_2O	NH_3	Σ	
C-44	9,375(1)	6,890(1)	0	4,65	H/o	H/o	—	—	—	0
A-1	9,360(1)	6,901(1)	H/o	2,6	"	"	H/o	—	—	100
A-2	9,323(1)	6,915(1)	"	4,6	"	"	"	—	—	100
C-60	9,332(1)	6,902(1)	2,42	3,5	54,43	37,45	0,04	H/o	98,52	93
C-61	9,322(1)	6,899(1)	4,03	3,5	54,62	35,41	0,56	"	97,32	93
C-62	9,314(1)	6,899(1)	2,71	3,3	54,60	35,64	1,05	0,021	97,94	94
C-63	9,328(1)	6,899(1)	2,13	4,2	56,62	35,44	0,04	0,086	98,15	92

Примечание. H/o — не определяли, "—" — отсутствует.

Note. H/o — was not determined, "—" — is absent.

ем 2 см^{-1} . Образцы готовили, нанося порошковую суспензию на подложки из КВг, толщину слоя проверяли по пропусканию Р–О связи (1200 см^{-1}) вне полосы поглощения и в максимуме поглощения этой полосы (80 и 20–25 % соответственно).

Для определения содержания Са, Р, Na в апатите использовали рентгеноспектральный микроанализ с электронным возбуждением спектра на сканирующих электронных микроскопах *Camscan-4* и *АТВ-55* (аналитики Ю.Л. Крейцер, М.Р. Павлов). Определение содержания углерода и азота проводили с применением газообъемного метода при прокаливании образца до $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ в токе кислорода, фтора — метода селективных электродов с внутренним стандартом (аналитик С.Н. Зими́на).

Основные методы исследования — ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Спектры ЯМР на ядрах ^1H , ^{19}F и ^{31}P были сняты на импульсном спектрометре с Фурье-преобразованием *AVANCE-400 (Bruker)* по стационарной и *MAS (magic angle spinning)* методике. Спектры *MAS* ЯМР были получены при частоте вращения образцов 5 кГц. Химические сдвиги (в миллионных долях — ppm) линий ЯМР ^1H измеряли относительно тетраметилсилана (ТМС), линий от других ядер — относительно частоты Лармора при установках постоянного магнитного поля, как и для ТМС. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ–1306 (диапазон длин волн $\lambda = 3,2 \text{ см}$) для образцов, предварительно облученных γ -лучами изотопа Co^{60} (доза облучения $D = 5 \text{ Мрад}$).

Экспериментальные результаты и их обсуждение. *Порошковая рентгенография.* Результаты РФА позволили отобрать монофазные образцы и определить параметры элементарной ячейки (ПЭЯ) синтезированных апатитов (табл. 1). Значения ПЭЯ ФАП, синтезированного при отсутствии в растворе ионов CO_3^{2-} (обр. С-44), приблизительно равны ПЭЯ стехиометрического ФАП (СФА) ($a = 9,3684$, $c = 6,8841 \text{ \AA}$, *JCPDS* № 15-0876). Для остальных синтезированных апатитов (обр. А-1, А-2, С-60, С-61, С-62, С-63) значения параметра $a = 9,314\text{--}9,360$ и меньше, чем у СФА и обр. С-44, значения параметра $c = 6,899\text{--}6,915$ — больше соответствующего параметра СФА и обр. С-44. Таким образом, исходя из параметров элементарной ячейки установлено, что апатиты, осажденные из растворов с ионами

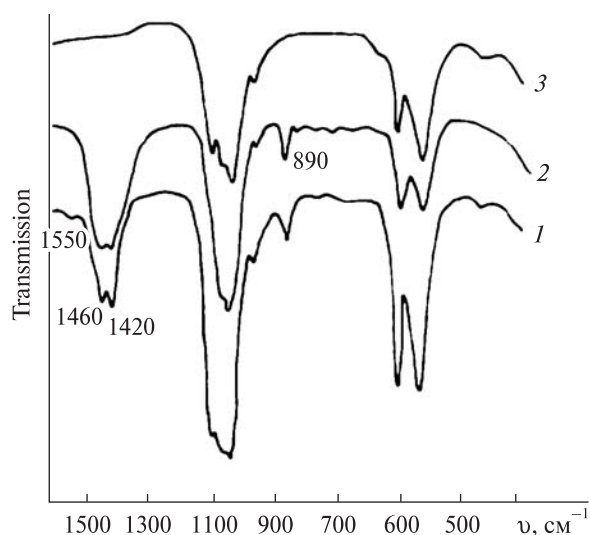


Рис. 1. ИК-спектры синтезированных апатитов: 1–3 — обр. С-63, А-2 и С-44 соответственно

Fig. 1. IR-spectra of synthesized apatites: 1–3 — the samples of С-63, А-2 and С-44, correspondingly

CO_3^{2-} — это карбонатапатиты *B*- или преимущественно *B*-типа (ионы CO_3^{2-} замещают только или преимущественно ионы PO_4^{3-}). Предположив, что состав синтезированных апатитов близок к стехиометрическому (вакансии $\square\text{Ca}$ отсутствуют) и исходя из значений параметра c , их можно расположить в ряд по убыванию содержания CO_3^{2-} *B*-типа следующим образом: $\text{A-2} \gg \text{C-60} \approx \text{A-1} > \text{C-61} \approx \text{C-62} \approx \text{C-63}$ (максимальное значение параметра соответствует максимальному содержанию ионов CO_3^{2-}). Исходя из значений параметра a такой ряд составить невозможно, поскольку значения этого параметра зависят и от содержания CO_3^{2-} (уменьшаются), и от содержания молекул H_2O , OH -групп и крупных катионов NH_4^+ (увеличиваются).

ИК-спектроскопия. На ИК-спектрах обр. А-1 и А-2 присутствуют интенсивные линии 880 , 1420 и 1460 см^{-1} (рис. 1), обусловленные колебаниями CO_3^{2-} -ионов *B*-типа. На спектрах обр. С-60, С-61, С-62 и С-63 присутствует и слабая полоса 1550 см^{-1} , что свидетельствует о наличии в этих апатитах незначительного количества CO_3^{2-} -ионов *A*-типа в каналах структуры. При этом относительное количество CO_3^{2-} -ионов *B*-типа (C_B), определенное по соотношению интегральных интенсивностей соответствующих линий на ИК-спектрах, $\geq 92 \%$ (обр. С-63, рис. 1).

Данные химических анализов. В исследованных апатитах содержится 2,6–4,65 мас. % F

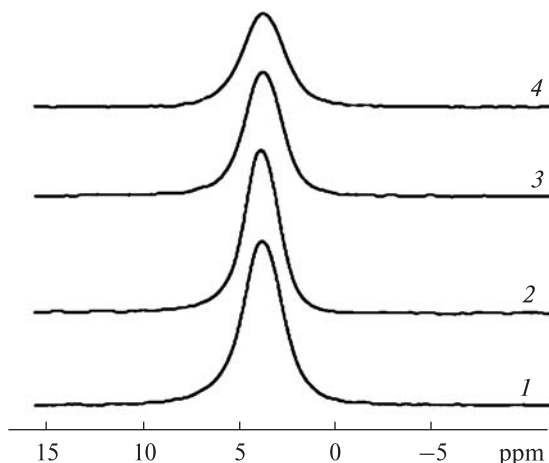


Рис. 2. Спектры MAS ЯМР ³¹P апатита с разным содержанием CO₂ и F: 1–4 — обр. А1, С-44, С-60 и С-61 соответственно

Fig. 2. Spectra of ³¹P MAS NMR of apatites with different amounts of CO₂ and F: 1–4 — the samples of А1, С-44, С-60 and С-61, correspondingly

(табл. 1), что во многих образцах (С-44, А-2, С-63) существенно превышает содержание F в СФА (3,37 мас. % F). В обр. С-62 и А-1 содержание F меньше, чем в СФА, что позволяет предполагать присутствие в каналах структуры этих апатитов ионов OH⁻ и/или молекул H₂O. В апатитах смешанного типа (обр. С-60, С-61, С-62, С-63) содержится 2–4 мас. % CO₃²⁻. Для этих образцов соотношение (Ca + Na + NH₄)/(P + C_B) ≈ 1,67 (содержание всех компонент дано в формульных единицах), что приблизительно равно соответствующей величине для СФА. Это свидетельствует о практически полном отсутствии в синтезированных апатитах □Ca.

Обратная корреляция между содержанием углерода в апатитах смешанного типа и значениями параметра *c* отсутствует. Как было показано выше, вакансии □Ca в этих апатитах отсутствуют, а значения C_B практически равны

(табл. 1), поэтому отсутствие этой корреляции можно объяснить тем, что углерод в ряде исследованных образцов (например С-61, С-62) присутствует не только в виде изоморфной примеси (иона CO₃²⁻ В-типа), но и в других формах. Как будет показано, результаты ЯМР и ЭПР исследований подтверждают это предположение.

Данные ЯМР. Спектры MAS ЯМР ³¹P образцов апатита с разным содержанием CO₂ и F (обр. С-44, А-1, С-60 и С-61) представляют собой одиночные линии с одинаковым химическим сдвигом δ = 3,73 ppm и заметно отличающимися значениями ширины линий на половине высоты Δν_{1/2} (рис. 2; табл. 2). Видно, что увеличение общего содержания углерода (независимо от формы его нахождения) приводит к увеличению ширины линии (что свидетельствует о снижении кристалличности образцов), однако ν_{1/2} не зависит от содержания F.

При увеличении содержания CO₂ спектры MAS ЯМР ¹⁹F заметно меняются (рис. 3; табл. 2). Спектр бескарбонатного ФАП (обр. С-44) представлен одной достаточно узкой компонентой на δ = -101,5 ppm. Появление в структуре углерода приводит к смещению этой компоненты в сторону меньших значений δ (более высоких частот), расщеплению на две компоненты и заметному их уширению. Увеличение содержания CO₂ до 4,03 мас. % (обр. С-61) приводит к максимальным сдвигу и уширению обеих компонент. Уменьшение содержания F в обр. А-1 относительно обр. А-2 приводит к уширению линии F, однако величина δ остается практически такой, как в беспримесном ФАП. Смещение линий ЯМР ¹⁹F на меньшие значения указывает на снижение электронного экранирования ядер F, расщепление на две компоненты — появление двух неэквивалентных позиций F [12]. Появление двух компонент соответствует увели-

Таблица 2. Параметры спектров MAS ЯМР ¹H, ¹⁹F и ³¹P апатитов
Table 2. Spectrums parameters of ¹H, ¹⁹F and ³¹P MAS NMR of apatites

Номер образца	¹ H		¹⁹ F		³¹ P	
	I(H ₂ O)	I(OH)	δ	Δν _{1/2}	δ	Δν _{1/2}
	отн. ед.		ppm			
С-44	0,54	0,26	-101,5	3,2	3,73	2,09
А-1	1	1	-101,7	4,7	3,73	2,36
С-60	0,2	0,2	-101,7 -98,7	~4,0 ~4,6	3,73	2,36
С-61	0,2	0,2	-99,0 -97,0	~4,0 ~6,6	3,73	2,64

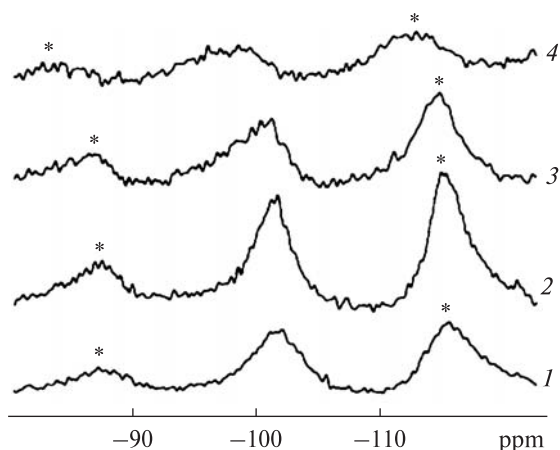


Рис. 3. Спектры MAS ЯМР ^{19}F апатита с разным содержанием CO_2 и F: 1–4 — обр. А1, С-44, С-60 и С-61 соответственно. Звездочками обозначены вращательные спутники

Fig. 3. Spectra of ^{19}F MAS NMR of apatites with different amounts of CO_2 and F: 1–4 — the samples of А1, С-44, С-60 and С-61, correspondingly. The spinning sidebands are marked by asterisks

чению содержания CO_2 . По-видимому, компоненты на $\delta = -101,5 \div -99,0$ ppm, присутствующие на спектре бескарбонатного апатита, обусловлены наличием ионов F^- в каналах (структурные позиции F1), компоненты на $\delta = -98,7 \div -97,0$ ppm — вероятнее всего, ионов F^- , локализованных вблизи ионов CO_3^{2-} и замещающих один из тетраэдрических ионов кислорода, что приводит к образованию анионов $[\text{CO}_3\text{F}]^{3-}$ (позиция F2).

Спектры MAS ЯМР ^1H исследованных апатитов состоят из двух компонент, обусловленных протонами молекул H_2O ($\delta = 6,35$ ppm) и протонами ОН-групп на $\delta = 2,1\text{--}2,4$ ppm (рис. 4; табл. 2). Величина сдвигов этих компонент хорошо согласуется с данными [7] для молекул H_2O и ОН-групп в структуре апатита. Количество ОН-групп и молекулярной H_2O максимально в КФАП, в котором количество F недостаточно, чтобы занять полностью по-

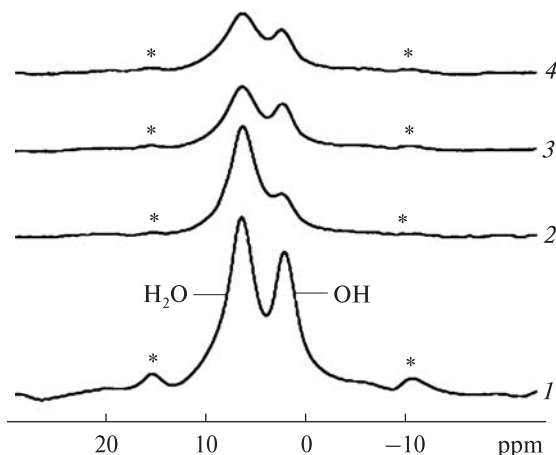


Рис. 4. Спектры MAS ЯМР ^1H апатита с разным содержанием CO_2 и F: 1–4 — обр. А1, С-44, С-60 и С-61 соответственно. Звездочками обозначены вращательные спутники

Fig. 4. Spectra of ^1H MAS NMR of apatites with different amounts of CO_2 and F: 1–4 — the samples of А1, С-44, С-60 and С-61, correspondingly. The spinning sidebands are marked by asterisks

зиции ионов F^- в каналах структуры (обр. А-1, табл. 2). Гидроксильные группы обр. А-1 проявляются в спектре ЯМР ^1H на $\delta = 2,12$ ppm и, по-видимому, входят в структуру апатита. В бескарбонатном апатите (обр. С-44) количество ОН-групп в четыре раза меньше, чем в обр. А-1. В обр. С-44 ОН-группы, вероятнее всего, локализованы на поверхности наноразмерных кристаллитов апатита, поскольку содержание F в этом образце выше, чем в СФА. В остальных образцах КФАП количество ОН-групп приблизительно одинаково, поскольку интенсивность (и ширина) соответствующих компонент в спектрах ЯМР также приблизительно одинаковая. Величина химических сдвигов для протонов ОН-групп в синтезированных КФАП разная. Если не учитывать значение δ для обр. С-44, то можно отметить тенденцию увеличения химического сдвига и расщепления линии от

Таблица 3. Относительное содержание адсорбированных и структурных молекул H_2O и ОН-групп в апатитах

Table 3. Relative amounts of the adsorbed and structural H_2O molecules and ОН-groups in apatites

Номер образца	$\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{стр}}$	ОН-группы	CO_2 , мас. %	Номер образца	$\text{H}_2\text{O}_{\text{адс}}$	$\text{H}_2\text{O}_{\text{стр}}$	ОН-группы	CO_2 , мас. %
С-44	0,60	0	0	0	С-61	0,50	0,35	0,40	4,03
А-1	1	1	1	+	С-62	0,60	0,50	0,66	2,71
А-2	0,83	0,74	0,77	+	С-63	0,52	0,35	0,52	2,13
С-60	0,74	0,35	0,57	2,42					

Примечание. По данным стационарного ЯМР ^1H в обр. А-1 содержится, мас. %: $\text{H}_2\text{O}_{\text{стр}}$ — ~1; ОН-групп — ~0,1. Note. By the data of NMR ^1H the sample А-1 contains, мас. %: $\text{H}_2\text{O}_{\text{стр}}$ — ~1; ОН-groups — ~0,1.

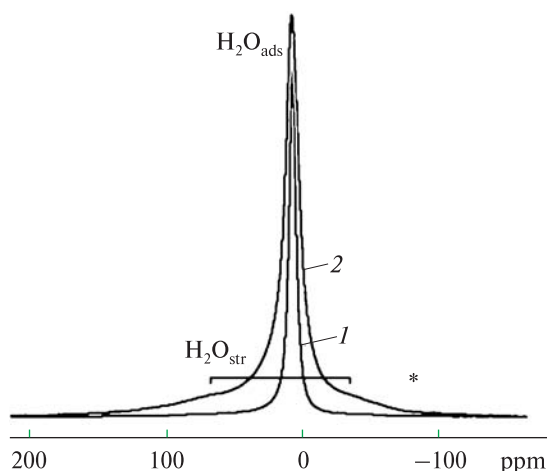


Рис. 5. Спектры стационарного ЯМР ^1H апатита с разным содержанием CO_2 и F: обр. С-44 (1) и А-1 (2). Указано положение дублета $\text{H}_2\text{O}_{\text{стр}}$

Fig. 5. Spectra of stationary ^1H NMR of apatites with different amounts of CO_2 and F: the samples of С-44 (1) and А-1 (2). The position of $\text{H}_2\text{O}_{\text{стр}}$ doublet is indicated

ОН-групп на две компоненты с ростом содержания CO_2 . Для обр. С-60 и С-61 с одинаковым содержанием F, но существенно разным содержанием CO_2 компонента от ОН-групп расщепляется на две компоненты — $\delta = 2,12$ и $\delta_1 = 2,43$ ppm (рис. 4; табл. 3), причем в спектре обр. С-61 с максимальным количеством CO_2 практически вся интенсивность сосредоточена на δ_1 . Таким образом, для КФАП отмечается тенденция образования двух типов распределения атомов F и двух типов распределения ОН-групп.

Химический сдвиг компонент от молекул H_2O исследованных образцов не зависит от их состава. Наблюдается тенденция увеличения ширины линии $\nu_{1/2}$ с ростом содержания CO_2 . Это может быть обусловлено уменьшением плотности апатита с ростом содержания CO_2 [3], т. е. увеличением подвижности молекул H_2O , адсорбированных на поверхности.

Стационарные спектры ЯМР ^1H исследованных образцов представлены, по крайней мере, тремя компонентами (рис. 5; табл. 3). Отчетливо проявляются две компоненты от молекул H_2O , различающихся фиксацией в структуре — узкая компонента на $\delta = 7,9$ ppm от адсорбированных молекул и дублет на $\delta \approx \approx 20$ ppm, с дублетным расщеплением $\Delta\nu \approx \approx 34$ кГц от структурных молекул. Параметры дублета близки к известному пейковскому дублету для молекул H_2O в структуре гипса [1]. Кроме того, в районе $\delta = 2,4-3,0$ ppm наблюдаются слаборазрешенные компоненты от ОН-групп. Количество структурных молекул H_2O максимально в обр. А-1 ($\approx 1,0$ мас. %). Минимальное содержание таких молекул наблюдается в карбонатапатитах смешанного типа и на уровне тенденции коррелирует с содержанием ОН-групп (табл. 3). В бескарбонатном апатите (обр. С-44) такие молекулы не обнаружены. В общем, при росте содержания F количество молекул H_2O , жестко фиксированных в структуре, уменьшается, при росте содержания CO_2 увеличивается.

Данные ЭПР. В спектрах ЭПР исходных образцов сигналы от парамагнитных ионов или ион-радикалов не обнаружены. После облучения образцов γ -лучами в спектрах проявляются кислородные парамагнитные центры (ПЦ) в С-, N-, F-содержащих ион-радикалах (табл. 4). Значения концентрации N-содержащих центров максимальны в бескарбонатном фторапатите (обр. С-44) и в Na-содержащих КФАП В-типа (обр. А-1, А-2). Ранее такие центры наблюдались в синтетических апатитах, полученных из CaNO_3 [2], что было объяснено незначительным остатком этой фазы в осадках. Количество радикалов CO_2^- максимально в Na, NH_4 -содержащем КФАП смешанного типа с максимальным в этой группе содержанием CO_2 (обр. С-61).

Таблица 4. Интенсивность (отн. ед.) сигналов ЭПР от парамагнитных центров в апатитах

Table 4. Intensity (in relative units) of EPR signals from paramagnetic centers in apatites

Номер образца	NO_3^{2-}	CO_2^-	CO_3^-	$\text{F}^- - \text{O}^- - \text{F}^-$	Номер образца	NO_3^{2-}	CO_2^-	CO_3^-	$\text{F}^- - \text{O}^- - \text{F}^-$
С-44	2,39	Н/о	Н/о	0,70	С-61	0,78	46,77	9,67	0,18
А-1	2,04	10,14	"	0,19	С-62	0,65	25,69	11,28	0,06
А-2	2,64	2,65	"	0,18	С-63	0,90	17,59	10,52	0,17
С-60	0,59	26,51	9,16	0,31					

Примечание. Н/о — не определяли.

Note. Н/о — was not determined.

Для таких апатитов наблюдается прямая зависимость между содержанием CO_2 и концентрацией радикалов CO_2^- . Параметры спектра ЭПР этого радикала указывают на замещение $\text{CO}_2^- \rightarrow \text{F}^-$ в каналах структуры апатита [11]. Такое замещение подтверждается и увеличением содержания CO_2^- при снижении содержания F (табл. 4). Вхождение нейтральных молекул CO_2 в каналы структуры апатита не приводит к образованию апатита А-типа по схеме $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{F}^-$. Концентрация радикалов CO_3^- в исследованных апатитах существенно не зависит от химического состава образцов.

Концентрация наиболее типичного для природных апатитов ПЦ $\text{F}^- - \text{O}^- - \text{F}^-$ максимальна в бескарбонатном ФАП (обр. С-44). В КФАП зависимость количества этого ПЦ от состава образцов не прослеживается. Так, в обр. А-1 и А-2 содержание F различается почти вдвое, однако концентрация ПЦ практически одинакова (табл. 4). Минимальное содержание этого центра установлено в образце с максимальным содержанием Na (обр. С-62), что хорошо соответствует модели образования такого центра, т. к. вхождение Na в структуру апатита приводит к уменьшению положительного заряда и не создает предпосылок для вхождения более отрицательного аниона.

Еще один характерный для природных апатитов ПЦ $\text{OH}^- - \text{O}^-$ в исследованных образцах не обнаружен, возможно, из-за интенсивного центра NO_3^{2-} .

Выводы. Результаты исследования, проведенного с помощью комплекса методов (РФА, ИКС, ЯМР, ЭПР), показали, что синтезированные по методу обратного соосаждения ФАП — это карбонатапатиты В или преимущественно В-типа (относительное количество ионов CO_3^{2-} В-типа $\geq 92\%$) практически стехиометрического состава.

По результатам ЯМР и ЭПР исследований установлено, что углерод входит в структуру синтезированных апатитов не только в виде ионов CO_3^{2-} , замещающих преимущественно ионы PO_4^{3-} , но и в виде нейтральных молекул CO_2 , замещающих ионы фтора в каналах структуры. По мере увеличения содержания оксидов углерода в структуре степень кристалличности синтезированного материала уменьшается. С помощью резонансных методов показано, что ионы F^- локализованы и в каналах и замещают один из тетраэдрических ионов кислорода, что приводит к образованию

анионов $[\text{CO}_3\text{F}]^{3-}$ и позволяет объяснить характерное для части синтезированных апатитов содержание F выше стехиометрического.

С помощью метода ЯМР установлено, что в бескарбонатном ФАП структурные молекулы H_2O отсутствуют, однако они содержатся в разном количестве во всех карбонатсодержащих апатитах. Прямой корреляции между количеством структурных молекул H_2O и содержанием CO_2 не установлено.

Особенности изоморфизма синтезированных апатитов влияют на значения параметров элементарной ячейки и приводят к отсутствию корреляции между этими значениями и содержанием ионов CO_3^{2-} .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ГФФИ Украины (проекты Ф40.7/041 и Ф53.6/026) и РФФИ (проекты 11-05-90425-Укр_ф_а и 13-05-90432-Укр_ф_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрагам А. Ядерный магнетизм. — М.: Изд-во иностр. лит., 1963. — 551 с.
2. Брик А.Б., Шпак А.П., Карбовский В.Л. и др. ЭПР наноразмерных частиц в биогенных и синтетических карбонатсодержащих апатитах // *Мінерал. журн.* — 2005. — **27**, № 1. — С. 5—26.
3. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы: Пер. с англ. — М.: Мир, 1966. — Т. 5. — 408 с.
4. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. — Киев: Наук. думка, 1998. — 297 с.
5. Россеева Е.В., Франк-Каменецкая О.В., Шварц У., Книп Р. Изоморфные замещения в структуре карбонатсодержащих фторапатитов, полученных при биомиметическом синтезе // *Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 7.* — 2009. — № 3. — С. 35—48.
6. Франк-Каменецкая О.В., Голубцов В.В., Пухур О.Л. и др. Нестехиометрический апатит твердых тканей зубов человека (возрастные изменения) // *Зап. ВМО.* — 2004. — № 5. — С. 104—114.
7. Cho G., Wu Y., Ackerman J.L. Detection of Hydroxyl ions in Bone Mineral by Solid-State NMR Spectroscopy // *Science.* — 2003. — **300**, No 5. — P. 1123—1127.
8. Elliott J.C., Bollet-Quivogne F.R.G., Anderson P. et al. Acidic demineralization of apatites studied by scanning X-ray microradiography and microtomography // *Miner. Mag.* — 2005. — **69**, No 5. — P. 643—652.
9. Elliott J.C., Holcomb D.W., Young R.A. Infrared determination of the degree of substitution of hydroxyl by carbonate ions in human dental enamel // *Calcif. Tissue Int.* — 1985. — **35**, No 2. — P. 372—378.
10. Frank-Kamenetskaya O., Kol'tsov A., Kuz'mina M. et al. Ion substitutions and non-stoichiometry of carbonated apatite-(CaOH) synthesised by precipitation and hydrothermal methods // *J. Mol. Str.* — 2011. — **992**. — P. 9—18.

11. *Gilinskaya L.G.* Electron Paramagnetic Resonance Spectra of Carbonate Centers in Natural Apatites // *Inorg. Mat.* — 2005. — **41**, No 5. — P. 503–508.
12. *Mac Kenzie K.J.D., Smith M.E.* Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials. — Amsterdam; London; Tokio: Pergamon, 2002. — 727 p.
13. *Pan Y., Fleet M.E.* Compositions of the Apatite-Group Minerals: Substitution Mechanisms and Controlling Factors // *Revs in Mineralogy and Geochemistry.* — 2002. — **48**, No 1. — P. 13–49.
14. *Panda R.N., Hsieh M.F., Chung R.J., Chin T.S.* FTIR, XRP, SEM and Solid — State NMR investigation of carbonate-containing hydroxyapatite nanoparticles synthesized by hydroxide-gel technique // *J. Phys. and Chem. Solids.* — 2003. — **64**, No 2. — P. 193–199.
15. *Piccoli P.M., Candela P.A.* Apatite in Igneous Systems // *Revs in Mineralogy and Geochemistry.* — 2002. — **48**, No 1. — P. 255–292.
16. *Regnier P., Lasaga A.C., Berner R.A. et al.* Mechanism of CO_3^{2-} substitution in carbonate-fluorapatite: Evidence from FTIR-spectroscopy, ^{13}C NMR and quantum mechanical calculations // *Amer. Miner.* — 1994. — **79**. — P. 809–818.
17. *Rosseeva E.V., Buder J., Simon P. et al.* Synthesis, characterization and morphogenesis of carbonated fluorapatite — gelatine nanocomposites: a complex biomimetic approach toward the mineralization of hard tissues // *Chem. Mater.* — 2008. — **20**, No 19. — P. 6003–6013.
18. *Schramm D.U., Rossi A.M.* Electron spin resonance (ESR) studies of CO_2^- radicals in irradiated A and B-type carbonate-containing apatites // *Appl. Radiat. Isot.* — 2000. — **52**, No 5. — P. 1085–1091.
19. *Tochon-Danguy H.J., Reoffroy M., Vaund C.A.* Electron-spin resonance study of the effects of carbonate substitutions in synthetic apatites from human teeth // *Archs. Oral Biol.* — 1980. — **25**, No 2. — P. 357–361.

Поступила 10.04.2013

О.Б. Брик, О.В. Франк-Каменецка, В.А. Дубок, О.А. Калініченко, М.А. Кузьміна, М.Л. Зоріна, Н.О. Дудченко, А.М. Калініченко, М.М. Багмут

ОСОБЛИВОСТІ ІЗОМОРФНИХ ЗАМІЩЕНЬ У СИНТЕТИЧНИХ КАРБОНАТФТОРАПАТИТАХ

За допомогою рентгеноструктурних і спектроскопічних (ЯМР, ІКС, ЕПР) методів досліджено закономірності ізоморфних заміщень у катіонних і аніонних позиціях у структурі фторапатиту (ФАП). Методом зворотного співосадження синтезовано ФАП з різним вмістом F, Ca, Na, CO_3^{2-} і OH-груп. За часткового заміщення $\text{Ca} \rightarrow \text{Na}$, $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ і однакового вмісту F параметр елементарної комірки *a* зменшується, а параметр *c* збільшується. Зниження вмісту F призводить до зворотних закономірностей: *a* — збільшується,

а *c* — зменшується. Аналогічна закономірність спостерігається в апатитах в ізоморфному ряду $\text{F} \rightarrow \text{OH}$: ріст параметра *a* і зниження параметра *c*. Визначено характеристики спектрів ЯМР ядер ^{31}P , ^{19}F та ^1H , а також їх залежність від особливостей структури і складу досліджених зразків. Внаслідок застосування комплексу спектроскопічних методів показано, що вуглець входить до структури синтезованих апатитів у вигляді іонів CO_3^{2-} (переважно B-тип заміщення) і нейтральних молекул CO_2 , що заміщують вакантні позиції F в каналах структури.

Ключові слова: синтез, карбонатфторапатит, ядерний магнітний резонанс, електронний парамагнітний резонанс, рентгеноструктурний аналіз, інфрачервона спектроскопія.

A.B. Brik, O.V. Frank-Kamenetskaya, V.A. Dubok, E.A. Kalinichenko, M.A. Kuz'mina, M.L. Zorina, N.O. Dudchenko, A.M. Kalinichenko, N.N. Bagmut

THE FEATURES OF ISOMORPHIC SUBSTITUTIONS IN SYNTHETIC CARBONATEFLUORAPATITES

The isomorphous substitutions in cationic and anionic positions in the fluorapatite (FAP) structure have been investigated by X-ray diffraction and spectroscopy (NMR, IR-spectroscopy, EPR) methods. FAP with different content of F, Ca, Na, CO_3^{2-} and OH-groups have been synthesized by the method of reverse coprecipitation. The elementary cell parameter *a* diminishes, parameter *c* increases at the partial substitutions of $\text{Ca} \rightarrow \text{Na}$, $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ and the same F content. The decrease of F content results in reverse correlations: *a* increases, but *c* diminishes. Analogous correlation is observed in apatites in the isomorphous row of $\text{F} \rightarrow \text{OH}$: the parameter *a* increases and the parameter *c* decreases. The increase of CO_2 content results in the noticeable increases of the half height line width ($\Delta\nu_{1/2}$) with the same chemical shift in the ^{31}P MAS NMR spectra of apatites of different composition. That is explained by the apatite density decrease. Two bands in the ^{19}F MAS NMR spectra are caused by F atoms in nonequivalent structural positions: components on $\delta \approx -101$ ppm (F1 — F atoms in the structural columns) and ≈ -98 ppm (F2). The F2 atoms, more possibly, are localized near CO_3^{2-} ions and are substituted for one of tetrahedron oxygens that results in formation of $[\text{CO}_3\text{F}]^{3-}$ anions and explains F surplus in carbonateapatites. It is shown by the complex of spectroscopy methods, that carbon is included in the structure of synthesized apatites as CO_3^{2-} ions (mainly, B-type substitution) and neutral molecules of CO_2 , substituting for vacant F positions in the structural channels. The characteristics of ^1H MAS NMR spectra for studied samples have determined.

Keywords: synthesis, carbonatefluorapatite, nuclear magnetic resonance, electron paramagnetic resonance, X-ray analysis, infrared spectroscopy.

УДК 549.66+549.744: 549.02: 549.08: 548.734 (477.62)

В.М. Хоменко¹, Д. Реде², О.О. Косоруков¹, С.М. Стрекозов³

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: vladimir.khom@yahoo.com

² GeoForschungsZentrum
D-14473, Potsdam, Germany, Telegrafenberg

³ Приазовська КГЕ КП "Південукргеологія"
85700, Донецька обл., Волноваський р-н,
м. Волноваха, Україна, вул. Леніна, 20

БРИТОЛІТ, ЦЕРИТ ТА БАСТНЕЗИТ АНАДОЛЬСЬКОГО РУДОПРОЯВУ (СХІДНЕ ПРИАЗОВ'Я)

Анадольський рудопроєв рідкісноземельних елементів (РЗЕ) церієвої групи, розташований у Східному Приазов'ї, відомий незвичайною асоціацією рудних мінералів, серед яких домінує аланіт. Натомість дуже незначну роль відіграють флуоркарбонати РЗЕ, а монацит, тантало-ніобати, циркон практично відсутні. Комплексними дослідженнями з застосуванням методів рентгенівської дифракції, локального мікроаналізу і електронної мікроскопії визначено, що найбільш ранніми мінералами руд є силікати РЗЕ бритоліт та церит, релікти яких у вигляді кородованих зерен у незначній кількості збереглися в ядрах кристалів аланіту. Середній склад бритоліту відповідає кристалохімічній формулі $(Ca_{1,48}Sr_{0,11}REE_{0,27})_{1,86}(Mn_{0,02}REE_{2,98})_3(Si_{2,95}Al_{0,01}P_{0,04}O_{12})(OH, F)$, а цериту — $(REE_{7,46}Y_{0,04}Ca_{1,36}Sr_{0,14})_9(Fe^{3+}_{0,54}Mn^{2+}_{0,19}Mg_{0,04}Al_{0,02}Hf_{0,01})_{0,8}Ca_{0,2}(Si_{5,93}P_{0,07}O_{24}(SiO_3OH)(OH, F)_{1,12}$. Вміст лантанодів у цих фазах сягає 67,5–68 % ΣREE_2O_3 . Вхідження такої кількості РЗЕ у структуру бритоліту компенсується виникненням вакансій в позиції Al. Склад лантанодів характеризується вираженим домінуванням легких елементів за переважного їх співвідношення $Se > La > Nd$ в бритоліті та $Se > Nd > La$ — в цериті. Виявлено дві відміни бастнезиту, які розрізняються за складом, морфологією й асоціацією з іншими рудними фазами. Рання генерація бастнезиту розвивається за рахунок бритоліту і цериту, трапляючись разом з ними у складі включень в аланіті. Її кристалохімічна формула характеризується підвищеним вмістом Ca та домішок Me^{2+} : $(REE_{0,85}Y_{0,01}Ca_{0,15}Sr_{0,003}Pb_{0,01}Mn_{0,001}Fe_{0,002})_{1,026}(CO_3)F$. Малокальцієвий бастнезит $(REE_{0,95}Ca_{0,007}Sr_{0,004})_{0,96} \times (CO_3)F$ утворює мономінеральні включення в аланіті або окремі виділення неправильної форми у гетитовій руді. Характерною рисою цієї відміни бастнезиту є різке зростання в ній частки La, в окремих випадках до $La \geq Se$, і найбільша серед рудних фаз рудопроєву частка РЗЕ (ΣREE_2O_3 до 78 %). Нормовані за хондритом спектри РЗЕ бритоліту, цериту та Ca-бастнезиту практично співпадають. Це свідчить про формування силікатів РЗЕ протягом однієї фази метасоматично-гідротермального рудоутворення та про успадкування їх складу в ході заміщення бастнезитом. Всі вони демонструють різке збагачення легкими елементами церієвої групи та складний характер фракціонування середніх та важких РЗЕ. Ці особливості можуть свідчити про сильно диференційоване корове джерело надходження РЗЕ. Характерною рисою бастнезиту другої генерації є зростання фракціонування лантану, яке відбувалось у ході перекристалізації в низькотемпературному гідротермальному процесі. Обговорюється можливий зв'язок рудогенерувальних флюїдів з диференційованими гранітними інтрузіями, а також модель ранньої стадії рудоутворення.

Ключові слова: рідкісноземельні руди, бритоліт, церит, бастнезит, кристалохімія.

© В.М. ХОМЕНКО, Д. РЕДЕ, О.О. КОСОРУКОВ, С.М. СТРЕКОЗОВ, 2013

ISSN 0204-3548. *Мінерал. журн.* 2013. 35, № 3

Вступ. Анадольський або Тавлівський [4] чи Каранський [7] рудопрояв було відкрито у Східному Приазов'ї, у правобережній частині б. Тавла, наприкінці 1980-х рр. За результатами геологічної зйомки виділено рудне тіло переважно епідот-аланітового та кварц-флюорит-аланітового складу, яке простежується в північно-західному напрямку на 900 м. З них близько 350 м відстежується в корінних породах, а решта трасується за геохімічними даними у ґрунтовому шарі. Тіло має нахилене в південно-західному напрямку залягання з кутом нахилу 30—45°. За даними вивчення керну свердловин було встановлено, що потужність рудних тіл коливається від 0,1 до 1,4 м. Структурно рудопрояв приурочений до північно-східного флангу Криворізько-Павлівської тектонічної зони, представленої субвертикальною зоною мілонітизації та дроблення порід з поодинокими дайками камптонітів, діабазів і діабазових порфіритів. Потужність зони мілонітизації коливається від 30 до 60 м.

Рудопрояв перетинає біотитові палеопротерозойські двопольовошпатові граніти та мігматити анадольського комплексу (за даними [4] — граносієніти хлібодарівського комплексу) на ділянці, насиченій численними гранітизованими ксенолітами діорито-гнейсів, тінювих мігматитів токмацького комплексу (2730 млн рр.) та великими, до 1500 м, реститами біотитових, біотит-амфіболових, біотит-гранат-амфіболових гнейсів і піроксенових, амфібол- та гранатвмісних кристалосланців темрюцької світи (AR_3). Усі вмисні породи метасоматично змінені, потужність польовошпатових та аланіт-кварц-епідотових метасоматитів становить 0,5—4 м.

Ділянки зруденіння характеризуються значною мінливістю текстурно-структурних особливостей, речовинного складу та розмірів окремих мінералів. За мінеральним складом виділено кілька різновидів рудних метасоматитів, серед яких переважають аланітові, кварц-аланітові та кварц-флюорит-аланітові. Описані також амфібол-апатит-аланітові, флюорит-апатит-аланітові та інші відміни [2, 4, 6, 7].

Найпоширенішим мінералом метасоматитів та головним компонентом руд є аланіт [2, 6, 7]. Саме ця особливість Анадольського рудопрояву робить його унікальним серед відомих сьогодні родовищ РЗЕ і привертає особливу увагу дослідників до вивчення його мінералогії та реконструкції умов утворення.

Незвичайне поєднання структурно-геологічних і мінералогічних характеристик Анадольського рудопрояву зумовило його віднесення до нової в межах Українського щита (УЩ) гідротермально-метасоматичної рідкіснометалевої аланітової формації [8], яку пов'язують з процесами тектоно-магматичної активізації в пізньому протерозої [7, 8].

Слід констатувати вкрай слабку вивченість речовинного складу руд, хоча саме ця кропітка робота мала б передувати генетичним висновкам. Так, серед інших рідкісноземельних мінералів у рудах попередніми дослідниками були виявлені церит [2, 5], бастнезит [2, 6], паризит [7], бритоліт та неідентифіковані мінерали групи флуоркарбонатів [4]. Разом з тим до останнього часу хімічний склад був визначений, окрім аланіту, лише для цериту ([5], один аналіз), а за допомогою рентгенівських методів було підтверджено наявність у руді лише цериту [5] і бастнезиту [6]. Висновки про присутність у руді решти рідкісноземельних мінералів були зроблені лише в ході оптико-мікроскопічного вивчення шліфів.

Результати комплексного мінералогічного дослідження анадольських руд з застосуванням методів рентгенівської дифракції, електронної мікроскопії та мікрозондового аналізу, наведені у роботі [9], показали, що в Анадольському рудопрояві найбільші значення концентрації РЗЕ спостерігаються в найбільш ранніх фазах — бритоліті, цериті та у розвитку по них бастнезиті. Ця рання рудна асоціація передувала у часі утворенню основного аланітового зруденіння. Взаємоузгоджене пояснення геохімічних та мінералогічних особливостей рудопрояву є логічним шляхом наближення до розуміння процесу його утворення в цілому. При цьому особливо важливе значення для обґрунтування джерела РЗЕ має вивчення асоціації найбільш ранніх мінералів, яка фіксує початкові *PTX*-умови рудоутворювального процесу.

Метою даної роботи є детальна кристалохімічна характеристика раннях рідкісноземельних мінеральних фаз Анадольського рудопрояву, аналіз їх хімічної зональності, морфології, співвідношення з іншими раннями мінералами та з аланітом. Ретельний аналіз цього масиву даних дозволяє отримати інформацію про фізико-хімічні особливості середовища та послідовність кристалізації мінералів-носіїв РЗЕ, а відтак створює базис для розумін-

ня генезису цього незвичайного геологічного об'єкта.

Відбір та підготовка зразків. Зразки рідкісноземельних руд для мінералогічних досліджень були відібрані з валової проби масою 2–3 т з кількох канав, що зберігається на території Приазовської КГП. З огляду на проведену рекультивацию наземних виробок, ця проба наразі є єдиним джерелом для вивчення мінералогії рудопрояву. Вибрано візуально різні відміни масивних руд та зруденілих змінених порід. З кожного зразка вагою 0,5–2 кг було виготовлено два-чотири петрографічних шліфа, після вивчення яких було відібрано дев'ять різних за мінеральним складом та структурою зразків для детальних мінералогічних досліджень. Враховуючи велике розмаїття рудних метасоматитів і мінливість їхнього складу, такий метод відбору потенційно забезпечує навіть більш повне представництво різних мінеральних асоціацій, ніж відбір з обмеженої кількості профілів рудного тіла в канаві.

За мінеральним складом серед вивчених нами зразків можна виділити кварц-аланітові, кварц-флюорит-аланітові, епідот-амфібол-аланітові, гідрогетит-епідот-аланітові та гідрогетит-кварц-флюорит-аланітові відміни руд, причому співвідношення між основними рудоутворювальними мінералами часто докорінно змінюється навіть у межах зразка величиною 5–10 см у перетині.

Для подальшого вивчення мінералів за допомогою електронно-мікроскопічного та мікросондового методів з кожного відібраного зразка було виготовлено від одного до трьох непокритих полірованих шліфів, а з трьох зразків масивних кварц-аланітових, кварц-флюорит-аланітових та гідрогетит-кварц-флюорит-аланітових руд виділено монофракції головних рудоутворювальних мінералів для подальшого вивчення рентгенодифракційними методами.

Методи досліджень. *Рентгенодифракційний метод.* Рентгенофазовий аналіз зразків виконано на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 з фільтрованим $\text{CoK}\alpha_{\text{сер}}$ випромінюванням. Як фільтри використано залізну фольгу товщиною 12 мкм. Зйомку рентгенограм здійснювали в діапазоні кутів подвійного відображення 2–80° 2 θ в дискретному режимі з кроком сканування 0,05 2 θ з експозицією 3 с в кожній точці. Положення дифракційних максимумів на порошкових рентгенограмах ви-

значали за допомогою графічної програми *Origin 7.5*. Для якісного аналізу визначення фазового складу досліджених зразків встановлені значення міжплощинних відстаней порівнювали з наведеними для мінералів у файлі *PDF-2* Міжнародного центру з дифракційних даних (*ICDD*) 2003 р. Кількісний вміст мінералів у досліджуваних зразках встановлювали за співвідношенням значень інтенсивності відповідних дифракційних ліній.

Для визначення параметрів елементарних комірок мінералів спершу проводили індексування рентгенограми з використанням даних про параметри ґраток мінералів, зібраних у *PDF-2*. Після знаходження індексів відображень розраховували параметри елементарних комірок мінералів, які уточнювали методом найменших квадратів за допомогою програми *Lattice*.

Відзначимо, що для надійної ідентифікації РЗЕ-вмісних фаз особливе значення має їх "пряме" визначення за допомогою рентгенофазового аналізу, оскільки їх виділення за результатами оптичних методів та/або мікросондового хімічного аналізу залишає без відповіді багато питань. Причиною цього є дрібнозернистість, щільне проростання, відсутність або ненадійність даних щодо низки важливих компонентів (С, Н, F та ін.) і складність та водночас близькість між собою хімічних формул окремих фаз.

Оскільки всі основні рідкісноземельні фази мають дуже велику густину (>4–4,5 г/см³), для їх рентгенівської ідентифікації досліджено виділену в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України (ІГМР) важку фракцію руд (>3,5 г/см³), в якій домінує аланіт, інколи разом з гідрогетитом. Присутність останнього, як і великий вміст заліза в аланіті, зумовлює високий фон і незначну контрастність окремих піків на отриманих дифрактограмах важких фракцій руд. До того ж, у багатьох випадках діагностичні піки різних рідкісноземельних мінералів перекриваються, що додатково утруднює їх визначення.

Враховуючи ці обставини, для попереднього розділення різних мінеральних фаз нами була застосована методика покрокового збагачення попередньо виділених важких фракцій з допомогою магнітного сепаратора. Усього було отримано шість електромагнітних фракцій у порядку зменшення їх магнітної

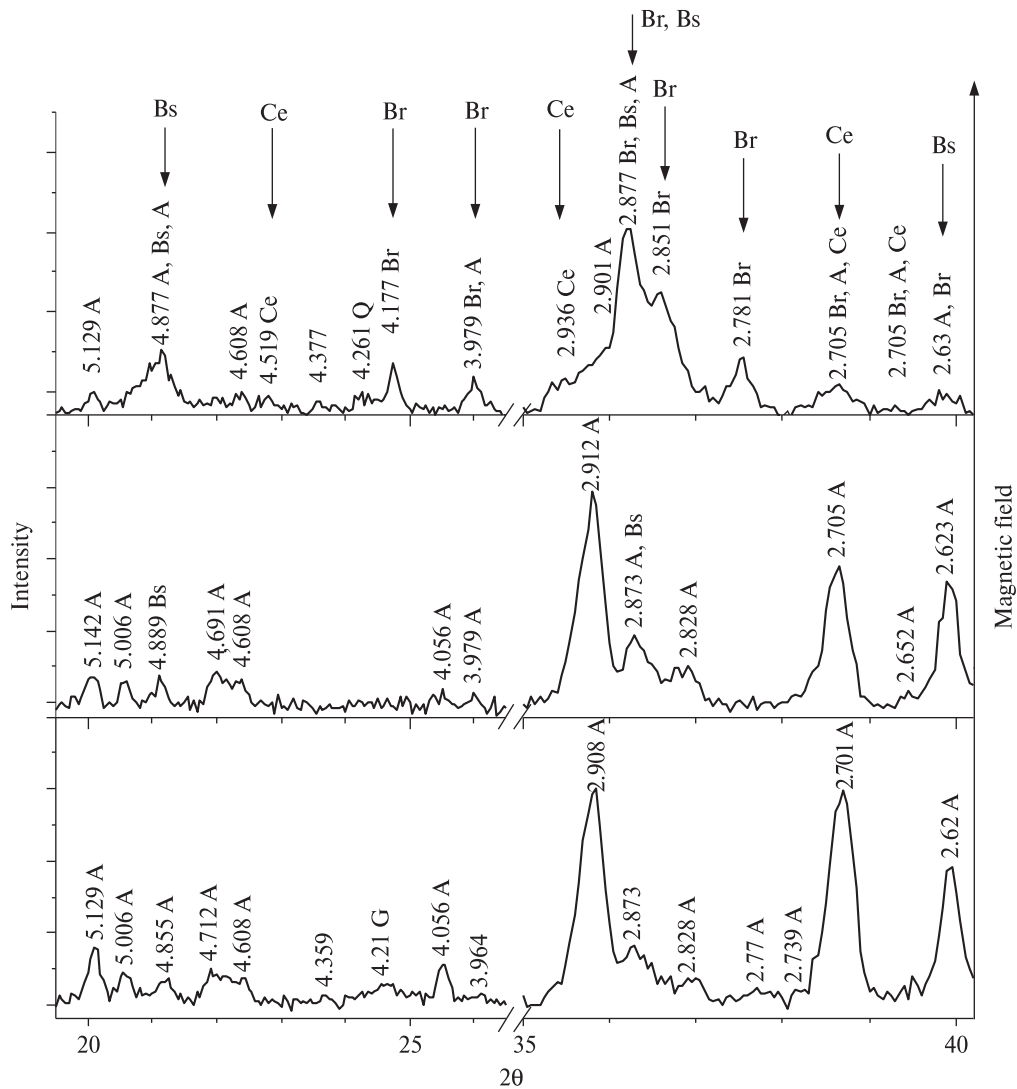


Рис. 1. Порошкові рентгенограми важких фракцій (>3,5 г/см³) багаті аланітової руди після магнітної сепарації: знизу вгору — фракції 2, 4, 6 (див. текст). Діагностичні піки: А — аланіт, Br — бритоліт, Bs — бастнезит, Се — церит, G — гетит, Q — кварц

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of some heavy fractions (>3.5 g/cm³) selected from the rich allanite ore by the magnetic separation (see text): fraction 2 (the upper), 4 (middle) and 6 (down). Diagnostic peaks: A — allanite, Br — britholite, Bs — bastnäsite, Ce — cerite, G — goethite, Q — quartz

сприйнятливості. Магнітне поле електромагніту створювалось, відповідно, постійним струмом (A) і напругою (V): 1,5 A та 40 V (фракція 1); 2 A та 60 V (фракція 2); 2,5 A та 70 V (фракція 3); 2,2 A та 80 V (фракція 4); 2,6 A та 80 V (фракція 5). Остання, фракція 6 — це немагнітний залишок, зерна якого не притягувались до полюсів електромагніту за максимальної напруги магнітного поля (струм 2,6 A; напруга 80 V).

Електронна мікроскопія. Дослідження форм виділення, типу зональності окремих мінеральних фаз та співвідношень між ними проведено за допомогою растрового електронно-

го мікроскопа *JSM-6700F (JEOL)*, застосовано збільшення до 2200 за напруги 20 kV. Для попереднього визначення мінералів за їх складом застосовано енергодисперсійну приставку для мікроаналізу *JED-2300*.

Електронно-зондовий мікроаналіз. Мікрозондові аналізи рідкісноземельних мінералів виконано на приладі фірми *JEOL (JXA-8500F HYPERPROBE)* у лабораторії *GFZ (Потсдам)*. Інтенсивності ліній характеристичного рентгенівського спектра виміряно за напруги 20 kV, струму через зразок 10⁻⁸ A та за змінного діаметра електронного зонда в залежності від розмірів зерен (сфокусований промінь або

зонд діаметром 1—2 мк). Тривалість накопичення сигналу становила 20 с для піків Fe, Mn та Zr, 30 с — для F, Al, Si, P, Ca, Zn та Sr, 50 с — для Y, лантановидів, Hf, Pb, Th та U. Як еталони використано синтетичні оксиди металів та фосфати РЗЕ. Внесення поправок у розрахунки значень концентрації елементів виконано за допомогою методу *Armstrong-CITZAF* [11].

Результати. Рентгенівське визначення мінералів-концентраторів РЗЕ. На рентгенограмах трьох виділених шляхом магнітної сепарації важких фракцій, що характеризуються найбільшою магнітною сприйнятливістю, домінують піки аланіту. За максимумом 4,20 Е в цих фракціях встановлюється також присутність домішки слабо розкристалізованого гетиту. Типове співвідношення значень інтенсивності дифракційних ліній аланіту близько 5,13 та 4,89 Е в цих пробах становить ~2. Це індикативне співвідношення змінюється з падінням магнітної сприйнятливості фракцій — у фракції 4 (2,2 А та 80 V) воно становить 1 і надалі послідовно зменшується на рентгенограмах фракцій 5 і 6 за рахунок зростання інтенсивності дифракційної лінії в районі 4,88—4,89 Е. Ці зміни можуть бути спричинені появою у фракції 4 достатньої кількості немагнітного РЗЕ-карбонату бастнезиту і подальшим зростанням його частки у фазовому складі зразків з меншою магнітною сприйнятливістю (фракції 5 та 6). Так, у фракції 6 бастнезит вже надійно ідентифікується за інтенсивною лінією 4,88 Е. Слабкіші дифракційні смуги бастнезиту співпадають із дифракційними лініями інших мінералів, що є у зразку немагнітної фракції.

Слабка дифракційна лінія 8,35 Е, а також ряд інтенсивних смуг (4,18; 3,98; 3,533; 3,252; 3,156; 2,877; 2,851; 2,781 Е) на рентгенограмі немагнітної фракції 6 співпадають з дифракційними лініями бритоліту (*PDF-2, file 77-619*). Інтенсивність усіх характерних піків цього силікату РЗЕ свідчить про його значний вміст у важкій немагнітній фракції.

Присутність на рентгенограмі фракції 6 смуг 6,35; 5,40; 4,52; 3,46; 3,11 та 2,95 Е, які не співпадають з дифракційними лініями бастнезиту, бритоліту, аланіту та кварцу, свідчить про наявність у важкій немагнітній фракції цериту.

Віднесення окремих дифракційних смуг до виявлених у фракції 6 немагнітних мінеральних фаз РЗЕ наведено на рис. 1. Слід зазначити, що ця фракція складає незначну частку

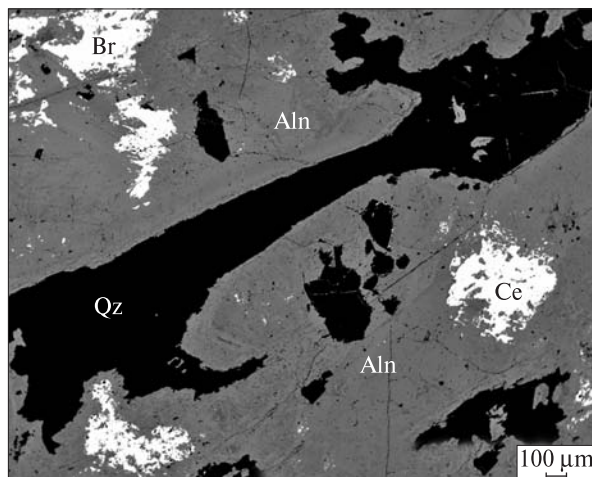


Рис. 2. Великі зональні кристали аланіту основної метасоматично-гідротермальної фази рудоутворення з включеннями залишків первинної рідкісноземельної мінералізації (світлі ділянки). Aln — аланіт, Br — бритоліт, Ce — церит, Qz — кварц

Fig. 2. BSE image of large zoned allanite crystals representing the main metasomatic-hydrothermal phase of REE ore formation with inclusions of early REE mineralization (light parts). Aln — allanite, Br — britholite, Ce — cerite, Qz — quartz

у загальній масі важкого рудного концентрату (<1 %), а сумарна маса збагачених на другорядні рудні мінерали слабомагнітних фракцій 4—6 становить лише 2—3 % від маси концентрату. Основну масу багаті руди складає аланіт (80—95 %), який концентрується у магнітних фракціях. У руді постійно наявні також нерудні мінерали (до 15 %): кварц, флюорит та крипнокристалічні мінерали групи гетиту-гідрогетиту.

Таким чином, детальне вивчення мінералогії та особливостей будови другорядних мінералів-носіїв РЗЕ відіграє важливу роль насамперед у встановленні генезису і відтворенні процесів формування Анадоельського рудопрояву. Для оптимізації технології збагачення аланітових руд дослідження цих мінералів має другорядне значення.

Кристалохімічні особливості ранніх мінералів РЗЕ. Бритоліт. Виявлені за допомогою електронно-мікроскопічних та мікрозондових досліджень морфологічні особливості та характер контактів рідкісноземельних мінералів свідчать про багатоетапну історію формування руд. Найбільш ранніми фазами є бритоліт та церит, наявні у центральних частинах великих ідіоморфних кристалів аланіту у вигляді включень залишків кристалів з явними озна-

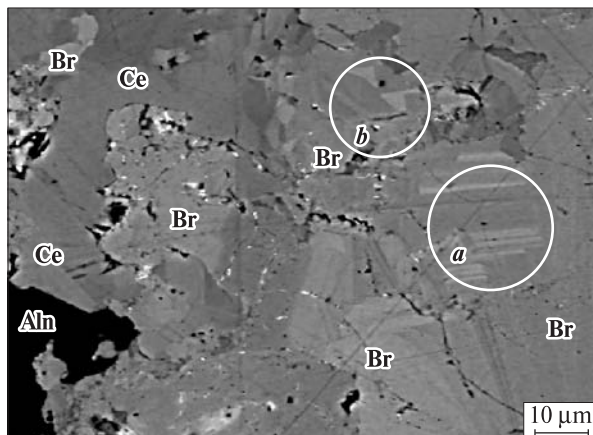


Рис. 3. Фрагмент включення резорбованих кристалів бритоліту в аланіті: приклади лінійної та секторальної зональності кристалів бритоліту (ділянки *a* та *b* відповідно) і співвідношення бритоліту та цериту (ліва верхня частина). Aln — аланіт, Br — бритоліт, Ce — церит

Fig. 3. Detail of altered britholite crystals included in allanite (BSE image): examples of linear and sectorial zonation of britholite crystals (areas *a* and *b*, correspondingly). Relationship between early REE minerals, britholite and cerite, can be seen on the upper left side of the image. Aln — allanite, Br — britholite, Ce — cerite

ками розчинення та заміщення [9]. Часто такі включення дезінтегровані та перетворені у скупчення дрібних зерен (рис. 2). Характерно, що залишки цих ранніх фаз частіше утворюють самостійні включення і рідше спостерігаються разом. В останньому випадку за морфологічними ознаками можна припустити, що церит утворився дещо пізніше бритоліту, оскільки інколи виявлено заповнення церитом резорбованих ділянок у бритоліті (рис. 3).

У залишках монокристалів бритоліту гарно простежується дуже тонка (ширина окремих зон не перевищує 0,5–1 мкм) хімічна зональність — чіткі лінійні зони, перпендикулярні осі *c* (рис. 3). Дослідження окремих зон із допомогою мікрозонда виявило зв'язок цієї зональності з контрастними коливаннями вмісту елементів ізоморфної пари Ca — РЗЕ (головним чином Ce).

Уточнення структури кристалів бритоліту різного складу дозволило визначити основні тенденції розподілу мінералоутворювальних елементів між трьома нееквівалентними структурними позиціями — дев'ятивершинниками *A1*, *A1a* (середня відстань *Me* — O від 2,76 до 2,52 Å відповідно) і семивершинником *A2* (*Me* — O від 2,48 до 2,60 Å). Кількісне співвід-

ношення катіонних позицій у структурі *A1*: *A1a*:*A2* = 1:1:3 [19, 25]. Для Si-бритолітів характер заповнення поліедрів іонами РЗЕ має вигляд $A2 > A1 \approx A1a$ [19].

Локальні аналізи бритоліту (12 точок з чотирьох зразків руди) були перераховані на кристалохімічні формули у розрахунку на 12,5 атомів O відповідно до ідеальної формули $Ca_2REE_3[SiO_4]_3(F, OH)$ (таблиця). Рентгеноструктурне вивчення Sr-бритоліту Хібінського масиву, близького за складом до досліджуваних нами в цій роботі, показало впорядкованість Sr у найбільших позиціях *A1* [3]. Розрахована для усередненого складу кристалохімічна формула бритоліту Анадольського рудопрояву відповідно до цих результатів має вигляд: $(Ca_{1,48}Sr_{0,11}REE_{0,27}\square_{0,14})_2(Mn_{0,02}REE_{2,98})_3 \times [(Si_{2,95}Al_{0,01}P_{0,04})O_{12}(OH, F)]$, де символом \square позначено вакансії в позиції *A1*. У цій формулі не розділені позиції *A1* і *A1a*, оскільки їхні розміри і, відповідно, характер заповнення, суттєво змінюються в залежності від складу бритоліту [25].

Варіації складу бритоліту Анадольського рудопрояву визначаються головним чином заміщенням $(REE^{3+} + SiO_4^{4-}) \rightarrow (Me^{2+} + PO_4^{3-})$. Вміст РЗЕ при цьому суттєво перевищує суму (Ca + Sr) і коливається у межах 3,06–3,6 а. ф. о. (таблиця), що відповідає сумарному вмісту оксидів РЗЕ (ΣREE_2O_3) до 67,5 %. Аналізи показують домінування елементів церієвої групи у формулі лантанодів: $(La_{0,64}Ce_{1,67}Pr_{0,19}Nd_{0,63} \times Sm_{0,06}Gd_{0,02}Dy_{0,04}Ho_{0,002}Er_{0,001}Lu_{0,002})_{3,255}$. Вміст Y низький, у межах 0,005–0,03 а. ф. о. Концентрація радіоактивних елементів також дуже низька: 0–0,003 а. ф. о. для Th і нижче межі визначення — для U. З низьким вмістом Th і U пов'язана слабка ступінь метамікстності мінералу, що, як було показано вище, дозволяє отримувати досить якісні дифрактограми бритоліту без попереднього прогрівання зразка.

Серед найбільш характерних особливостей складу бритоліту Анадольського рудопрояву слід відзначити: 1 — дуже високий вміст РЗЕ, що перевищує граничне стехіометричне значення (3 а. ф. о.) і вимагає для дотримання балансу заряду утворення вакансій у позиціях *A1* та/або замішень за оксібритолітовою схемою $Ca + (OH, F) \rightarrow REE + O$ (рис. 4); 2 — домінування легких РЗЕ групи Ce, насамперед Ce, La та Nd, за їх типового співвідношення $Ce > Nd \geq La$; 3 — постійна присутність

Хімічний склад та коефіцієнти кристалохімічних формул (атомів на формульну одиницю, а. ф. о.) рідкісноземальних мінералів ранньої асоціації Анадольського рудопояву
 Chemical compositions and coefficients of crystallochemical formulas (atoms per formula unit, a. p. f. u.) of early REE minerals from Anatoli ores

Brimoniim / Britholite																							
Sample*	CaO	SrO	MnO	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Ta ₂ O ₅	HfO ₂	ThO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Total**	
A2a-2	9,54	1,37	0,39	18,33	32,97	2,72	7,98	0,06	0,08	0,05	0,05	0,06	0,07	0,24	0	0	0	0	0,29	22,99	0,47	98,2	
A5-g2	9,28	1,28	0,18	14,30	33,71	3,79	13,68	0,93	0,10	0,05	0	0,03	0,03	0,19	0,14	0,05	0,19	0,14	0,12	22,37	0,09	102,13	
A-6a(6)	9,50	1,17	0,27	11,92	33,77	4,03	13,97	0,53	0,07	0,07	0,03	0,03	0,03	0,20	0,03	0,06	0,10	0,03	0,05	21,25	0,20	98,78	
A-6b(4)	11,53	1,67	0,05	12,40	33,71	3,85	12,48	1,15	0,52	0,09	0,02	0,02	0,05	0,25	0,03	0,03	0,09	0,05	0,03	22,40	0,47	100,84	
Церит / Cerite																							
Sample*	CaO	SrO	MnO	FeO	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	HfO ₂	ThO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Total	
A2a-2(2)	3,73	N. d.	1,37	1,94	18,70	34,33	3,16	9,95	0,76	0,05	0,10	0,04	0,01	0	0,02	0	0	0,06	0,20	23,49	0,08	98,07	
A5-g2(2)	3,78	1,32	0,50	2,94	14,39	33,06	3,46	12,00	1,27	0,64	0,05	0,06	0,02	0	0,15	0,17	0,12	0,12	0,13	24,35	0,17	98,65	
A-6a(17)	4,73	0,83	0,70	1,95	11,71	32,53	4,02	14,44	1,53	0,64	0,09	0,06	0,01	0,01	0,25	0,10	0,07	0,07	0,04	24,04	0,31	98,16	
A-6b(3)	5,26	0,22	0,45	2,24	10,43	33,38	4,36	14,96	1,36	0,57	0,08	0	0,02	0,04	0,28	0,07	0,01	0,01	0,05	24,06	0,20	98,06	
Ca-бастнезиум / Ca-Bastnäsite																							
Sample*	CaO	SrO	MnO	FeO	PbO	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	HfO ₂	ThO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Total
A5-g2	3,34	0,13	0,07	0,36	0	13,70	37,92	5,08	18,13	2,29	1,11	0,25	0	0,08	0,03	0,03	0,55	0,20	0,16	0,63	0,47	84,58	
A-6a(4)	4,50	0,15	0,04	0	1,81	14,46	36,89	4,53	16,58	1,60	0,69	0,06	0,04	0	0,02	0,39	0,15	0,15	0,04	0,35	0,24	82,65	
A-6b	5,53	0,09	0,05	0,10	0,47	13,34	38,37	4,86	16,78	1,71	0,81	0,27	0,08	0	0	0,61	0,04	0,04	0,17	0,91	0,42	84,65	
Бастнезиум / Bastnäsite																							
Sample*	CaO	SrO	MnO	FeO	PbO	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	Ho ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	HfO ₂	ThO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Total
A2(2)	0,21	0,20	0	0	0	35,44	36,79	2,39	5,60	0,04	0,08	0,01	0,04	0,04	0,04	0,02	0	0	0,06	0,06	0,96	0,02	81,97
Brimoniim (12,5 O) / Britholite (12,5 O)																							
Sample*	Ca	Sr	Mn	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Y	Ta	Hf	Th	Al	Si	P	Total	
A2a-2	1,374	0,107	0,044	0,909	1,623	0,133	0,383	0,076	0,003	0,003	0,002	0,003	0,003	0,003	0,017	0,002	0	0,004	0,046	3,091	0,053	7,828	
A5-g2	1,327	0,099	0,020	0,704	1,648	0,184	0,652	0,076	0,041	0,004	0,002	0,000	0,001	0,013	0,002	0,007	0,004	0,019	2,985	0,011	0,011	7,812	
A-6a(6)	1,407	0,094	0,031	0,610	1,714	0,204	0,693	0,070	0,024	0,003	0,003	0,001	0,001	0,015	0,002	0,004	0,001	0,007	2,936	0,023	0,023	7,848	
A-6b(4)	1,632	0,128	0,006	0,604	1,631	0,185	0,589	0,052	0,023	0,004	0,001	0,001	0,002	0,018	0,001	0,003	0,001	0,005	2,960	0,053	0,053	7,898	
Церит (29 O) / Cerite (29 O)																							
Sample*	Ca	Sr	Mn	Fe	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Y	Hf	Th	Al	Si	P	Total	
A2a-2(2)	1,271	N. d.	0,371	0,515	2,191	3,998	0,366	1,131	0,084	0,005	0,010	0,004	0,001	0	0,004	0	0	0,004	0,073	6,978	0,022	17,027	
A5-g2(2)	1,264	0,239	0,132	0,768	1,658	3,782	0,393	1,339	0,137	0,067	0,005	0,006	0,002	0	0,025	0,015	0,008	0,049	6,954	0,046	0,046	16,880	
A-6a(17)	1,590	0,151	0,185	0,512	1,359	3,741	0,459	1,617	0,165	0,067	0,009	0,006	0,001	0,001	0,041	0,009	0,005	0,014	6,865	0,082	0,082	16,868	
A-6b(3)	1,768	0,039	0,119	0,587	1,207	3,833	0,498	1,676	0,147	0,059	0,008	0	0,002	0,004	0,047	0,006	0	0,020	6,947	0,053	0,053	17,015	
Ca-бастнезиум (1,5 O) / Ca-Bastnäsite (1,5 O)																							
Sample*	Ca	Sr	Mn	Fe	Pb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Y	Th	Al	Si	P	Total	
A5-g2	0,108	0,002	0,002	0,009	0	0,152	0,417	0,055	0,195	0,023	0,011	0,003	0	0,001	0,001	0,009	0,001	0,006	0,019	0,012	0,012	1,026	
A-6a(4)	0,151	0,003	0,001	0	0,016	0,167	0,422	0,051	0,185	0,017	0,007	0,001	0,001	0	0	0,007	0,001	0,001	0,011	0,006	0,006	1,048	
A-6b	0,173	0,002	0,001	0,002	0,004	0,143	0,411	0,051	0,175	0,018	0,008	0,002	0,001	0	0	0,010	0,001	0,005	0,026	0,010	0,010	1,043	
Бастнезиум (1,5 O) / Bastnäsite (1,5 O)																							
Sample*	Ca	Sr	Mn	Fe	Pb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	Y	Th	Al	Si	P	Total	
A2(2)	0,007	0,004	0	0	0	0,422	0,433	0,028	0,064	0,001	0,001	0	0,001	0,001	0	0	0	0,002	0,030	0	0	0,994	

Примітка. * число у скобках — загальна кількість усереднених аналізів; ** сума включає також незначні домішки оксидів (<0,01 мас. %), що не увійшли до таблиці; N. d. — елемент не визначали. Вміст UO₂, Tb₂O₃, Er₂O₃ та Nb₂O₅ в усіх зразках нижче аналітичної межі визначення.
 Note: * in brackets are numbers of point analyses in each sample; ** total includes minor impurities (<0.01 wt. %) which are not listed in the Table; N. d. — not determined. UO₂, Tb₂O₃, Er₂O₃ and Nb₂O₅ contents were lower than analytical detection limits in all samples studied.

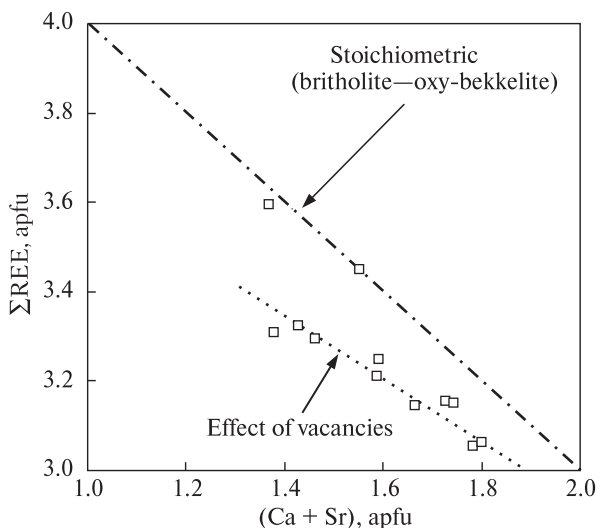


Рис. 4. Кореляція між вмістом РЗЕ та сумою двовалентних катіонів (Ca + Sr) у бритаоліті Анадольського рудопрояву. Два тренди заміщення відповідають компенсації заряду "надлишкових" катіонів РЗЕ за рахунок вакансій (основна схема) та ізоморфізму (OH, F)⁻ → O²⁻

Fig. 4. Variation of REE content versus Me²⁺ sum (Ca + Sr) in britholite from Anadol ores. Two substitution's trends represent "extra" charge compensation by vacancies (main scheme) or by substitution (OH, F)⁻ → O²⁻

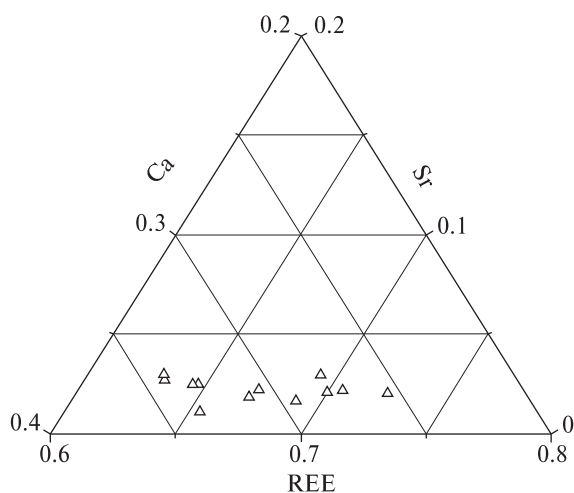


Рис. 5. Склад бритаоліту у координатах REE — Ca — Sr (фрагмент діаграми заселення А-позицій)

Fig. 5. Occupation of A positions in britholite represented in the REE — Ca — Sr ternary system

домішки Sr на рівні 0,1—0,14 а. ф. о., вміст якого не корелює ані з вмістом Ca, ані з сумою РЗЕ (рис. 5). Можливо, він наслідуює специфічні риси складу мінералоутворювального середовища на ранній стадії рудогенезу. З кристалохімічної точки зору відсутність негативної кореляції між Ca та Sr може бути пояснена

тим, що основний тип заміщення у бритаоліті Анадольського рудопрояву Ca²⁺ → REE³⁺ має місце здебільшого в семивершинниках A2 та/або в дев'ятивершиннику A1a, тоді як Sr концентрується в найбільшій позиції A1.

Церит. Силікат легких лантаноїдів церит відомий від початку XIX ст., але досі встановлений у поодиноких геологічних об'єктах, які, тим не менш, охоплюють широкий спектр РТХ-умов мінералоутворення: від докембрійських пегматитів і карбонатитів до скарнів, метасоматизованих метаморфітів та гідротермальних жил [14]. Це вказує як на широкий діапазон умов кристалізації, так і на легкість заміщення цериту іншими стійкішими фазами.

Церит у метасоматитах Анадольського рудопрояву вперше був описаний Е.Я. Марченком [5]. В рудах Анадольського прояву трапляється, як і бритаоліт, у вигляді включень сильно розчинених, насичених дрібними порами і частково заміщених флуоркарбонатами РЗЕ дезінтегрованих зерен у центральних частинах кристалів аланіту (рис. 6) та флюориту. У ході збагачення руд він разом з бритаолітом і карбонатами РЗЕ накопичується у важкій немагнітній або слабomagнітній (завдяки просторанню з аланітом) фракціях. За характером співвідношень з іншими мінералами руд церит з бритаолітом утворює пару найбільш ранніх мінералів-носіїв зруденіння. Він утворився одночасно з бритаолітом або одразу після нього впродовж першої фази метасоматичного рудоутворення, про що свідчать їхня просторова і хімічна близькість (рис. 2, 3).

Результати мікрозондових аналізів (24 точки у чотирьох зразках руд) свідчать про відносну сталість складу цериту в межах одного кристала. Інколи проявляється слабка зональність, однак, на відміну від бритаоліту, вона полягає у поступовому незначному зменшенні вмісту РЗЕ від центральних частин до периферії та фіксується лише завдяки мікрозондовим дослідженням.

Особливості хімічного складу цериту пов'язані з його структурою. За аналогією з парою бритаоліт—апатит, церит (ідеальна формула (Ce, Ca)₉(Fe³⁺, Mg, Al)(SiO₄)₆(SiO₃OH)(OH, F)₃) можна розглядати як силікат, ізоструктурний з вітлокітом, Ca₉Mg(PO₄)₆(PO₃OH) [23]. На можливість заміщень в аніонній частині вказує постійна присутність фосфору в аналізах цериту Анадольського рудопрояву (до

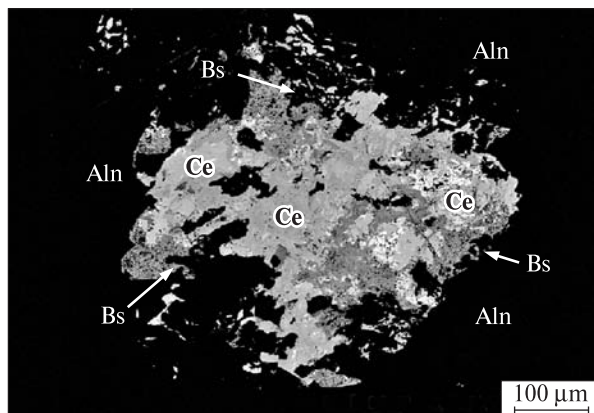


Рис. 6. Мікрофотографія включення залишків ранньої асоціації РЗЕ мінералів — цериту (основна маса) та бастнезиту (темніші приконтактні ділянки, іноді наростання ідіоморфних кристалів на рештки цериту) в кристали аланіту. Aln — аланіт, Bs — бастнезит, Ce — церит

Fig. 6. BSE image of resorbed early REE minerals included in allanite (Aln) crystal. Cerite (Ce, light areas) forms bulk of the inclusion, whereas bastnäsite (Bs, darker areas) replaces and overgrows cerite at the rim of the inclusion

0,5 % P_2O_5) та коливання дефіциту суми оксидів, що може вказувати на присутність типових для вітлокіту вакансій в позиціях ОН-груп. Кристалічна ґратка цериту вміщує три великі близькі за розмірами нееквівалентні позиції з середніми відстанями $Me - O$ від 2,55 до 2,59 Å, а також малі октаедри ($Me - O = 2,07$ Å) у пропорції 3:3:3:1. "Великі" позиції вміщують катіони легких REE, Ca, Sr. В ідеалі вони є дев'ятивершинниками ($8O + OH$), які, втім, можуть деградувати до восьмивершинних додекаедрів у процесі утворення вакансій на місці ОН [23]. Малі октаедри заселяються переважно три- або двовалентними катіонами Al, Fe, Mg, Mn.

Варіативність структури цериту обумовлює, з одного боку, його значну ізоморфну ємність, а з іншого — складність розрахунку кристалохімічної формули внаслідок невизначеності загальної суми і типу лігандів. Перерахунок середньої кількості катіонів, за даними всіх мікрозондових аналізів цериту, на 29 атомів О (ідеальна модель) виявляє надлишок кремнію та кальцію відносно кількості відповідних структурних позицій і дефіцит малих катіонів у октаедрах. Відомо, що надлишковий Ca відіграє роль компенсатора у випадку утворення дефіциту сумарного заряду катіонів через зменшення загальної кількості тривалентних катіонів (рис. 7). За даними рентгеноструктурних

досліджень, Ca займає в структурі цериту міжвузлові позиції, утворюючи тісний зв'язок з групами ОН [23].

Надлишок кремнію ми пов'язуємо з захопленням у процесі аналізу кремнезему з численних мікропор, що утворились в результаті неповного розчинення цериту (рис. 6). Корекція кількості SiO_2 на 0,9—1,3 % до стехіометричних значень ($Si + P = 7$ а. ф. о.) дозволила отримати усереднену формулу цериту Анадольського рудопояву у вигляді $(REE)_{7,46} \times Y_{0,04} Ca_{1,36} Sr_{0,14})_9 (Fe^{3+}_{0,54} Mn^{2+}_{0,19} Mg_{0,04} Al_{0,02} \times Hf_{0,01})_{0,8} Ca_{0,2} (Si_{5,93} P_{0,07})_6 O_{24} (SiO_3 OH)(OH, F)_{1,12}$. Прийнятий алгоритм розрахунку призводить до появи вакансій на місці ОН-груп у зв'язку з необхідністю дотримання балансу зарядів. Дійсна кількість таких вакансій буде залежати від реального співвідношення різновалентних іонів Fe, Mn та Ce у структурі мінералу.

Загальний вміст REE_2O_3 в цериті Анадольського рудопояву коливається в межах 63—68 %. Близько половини цієї величини припадає на оксид Ce_2O_3 , а сума $Ce_2O_3 + La_2O_3 + Nd_2O_3$ перевищує 90 % суми оксидів РЗЕ.

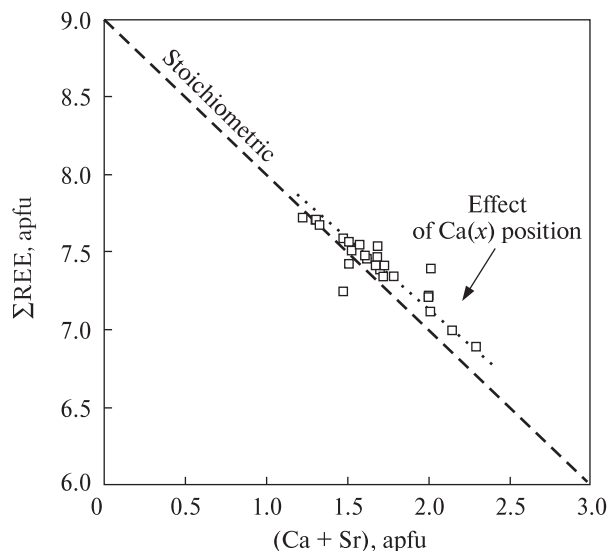


Рис. 7. Кореляція між сумою двовалентних катіонів (Ca + Sr) та вмістом РЗЕ у цериті Анадольського рудопояву. Зі зменшенням вмісту REE^{3+} простежується відхилення від стехіометричної пропорції внаслідок компенсації заряду за рахунок входження "надлишкового" Ca у міжвузлові позиції [23]

Fig. 7. Variation of total REE content with sum of big 2^+ cations (Ca + Sr) in cerite from Anadol ore. Deviation from stoichiometric proportion with total REE decrease is caused by charge compensation with Ca in regular vacancies of cerite structure [23]

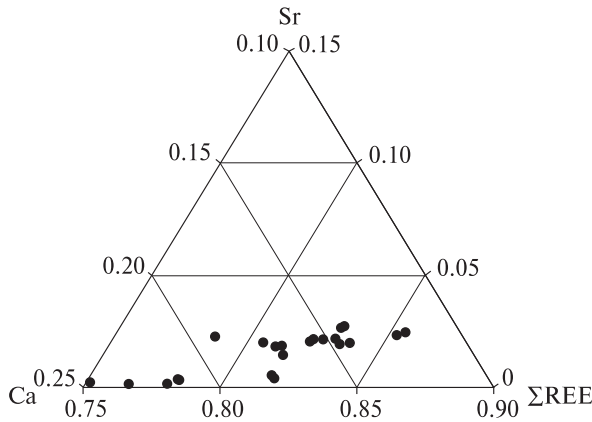


Рис. 8. Склад цериту Анадоляського рудопояву в координатах REE — Ca — Sr (діаграма заселення великих REE позицій)

Fig. 8. Composition of cerite from Anadol ore represented in the REE — Ca — Sr ternary system (occupation of the big REE site in the cerite structure)

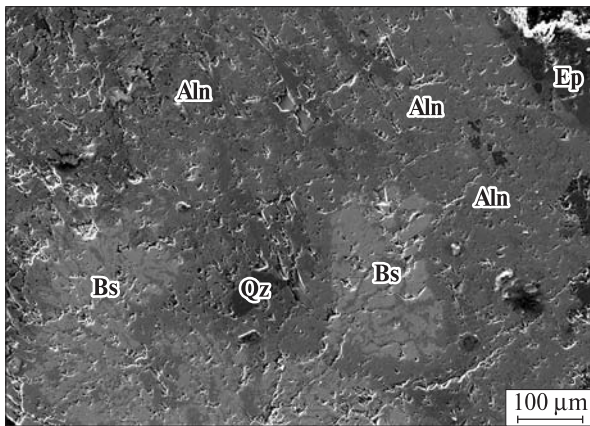


Рис. 9. Мікрофотографія резорбованих кристалів бастнезиту (псевдоморфози по бритоліту та/або цериту?) в аланіті. Aln — аланіт, Bs — бастнезит, Ep — епідот, Qz — кварц

Fig. 9. BSE image of resorbed bastnäsite crystals (pseudomorphoses on britholite and/or cerite?) in allanite. Aln — allanite, Bs — bastnäsite, Ep — epidote, Qz — quartz

Усереднена формула лантаноїдів — $(La_{1,43} \times Ce_{3,78} Pr_{0,45} Nd_{1,56} Sm_{0,15} Gd_{0,06} Dy_{0,01} Ho_{0,005} Yb_{0,001} \times Lu_{0,001})_{7,45}$. Як і у бритоліті, спостерігається домінування церієвої групи, хоча пропорції між окремими елементами у цих мінералах дещо різні (таблиця). Y_2O_3 наявний у невеликій кількості (0—0,6 %), що в середньому відповідає 0,037 а. ф. о.

Особливістю цериту Анадоляського рудопояву, яка вирізняє його з-поміж проаналізованих досі зразків [14, 23 та ін.], є високий вміст заліза (до 2,5 % FeO) та марганцю на

фоні дуже низького вмісту інших малих катіонів — Al та Mg (таблиця).

На загал, за переліченими компонентами церит близький до описаного вище бритоліту, від якого відрізняється, насамперед, постійною наявністю Fe, більшим вмістом домішок Mn, Mg, Al та суттєво меншим — Ca та Sr. Дефіцит суми оксидів вказує на вміст OH та/або F на рівні 1—2 %, що добре узгоджується з даними, отриманими шляхом класичного хімічного аналізу [5, 14].

Характер заповнення катіонами великих структурних позицій у проаналізованих зразках цериту відображено на трикутній діаграмі (рис. 8). З цього рисунку видно, що за зростання вмісту кальцію у цериті спостерігається тенденція до зменшення кількості лантаноїдів і, на відміну від бритоліту (рис. 5), стронцію. Це свідчить про взаємний ізоморфізм великих двовалентних катіонів і розташування Ca та Sr в однотипних структурних позиціях. Їхня сумарна концентрація контролюється дефіцитом РЗЕ.

Бастнезит. Флуоркарбонат бастнезит (ідеальна формула $Ce(CO_3)F$) розвивається по ранніх РЗЕ-силікатах бритоліту та цериту, утворюючи реакційні облямівки та заміщуючи їх (рис. 6). Інколи він набуває форми ідіоморфних кристалів, що наростають на залишки ранніх фаз, але частіше має вигляд пористої дрібнокристалічної маси, можливо, в суміші з іншими флуоркарбонатами, що містить дуже дрібні включення неідентифікованих мінералів. Часто залишки первинних силікатів РЗЕ не зберігаються і бастнезит фіксується у вигляді окремих резорбованих кристалів (рис. 9). Нами зафіксовані поодинокі випадки збереження кородованих пористих зерен бастнезиту в охристій масі серед пізніх низькотемпературних мінералів (рис. 10). Існування таких відокремлених від аланіту виділень бастнезиту дозволяє припустити існування пізньої генерації цього мінералу, що утворилась після кристалізації аланіту або одночасно з ним.

Оскільки зерна бастнезиту здебільшого утворюють включення у центральних частинах кристалів аланіту, це свідчить, що він кристалізувався раніше від основної маси аланіту. Тому ми розглядаємо бастнезит як вторинну по відношенню до цериту і бритоліту мінеральну фазу, що завершує формування ранньої рудної асоціації мінералів РЗЕ. У процесі заміщення силікатів РЗЕ бастнезитом виносять-

ся кремній та більшість літофільних елементів, отже саме в цій фазі досягається максимальна концентрація РЗЕ ($\Sigma\text{REE}_2\text{O}_3$ до 78 %). Бастнезиту не властива зональність, варіації його хімічного складу, вірогідно, зумовлені особливостями первинних фаз та реакцій заміщення.

Особливості хімічного складу бастнезиту, за даними мікрозондових аналізів у восьми точках чотирьох зразків руд (таблиця), дозволяють розділити вивчені зразки на дві групи — власне бастнезит, що характеризується максимально наближеним до стехіометричного співвідношенням основних компонентів, і мінерал з підвищеним вмістом Са, аналізи якого на діаграмі Са — ΣREE розташовані трохи нижче від лінії бастнезит — синхізит приблизно на 1/3 відстані між бастнезитом та паризитом (рис. 11). Окрім Са, характерною ознакою цієї відміни є наявність домішок SiO_2 (до 0,6 %), P_2O_5 (0,15—0,47), PbO (до 3,5) і MnO , а також дещо менший вміст легких лантаноїдів у порівнянні зі зразками бастнезиту (таблиця).

Коефіцієнти кристалохімічних формул катіонних частин бастнезиту та його кальцієвої відміни були розраховані на умовні 1,5 атоми кисню ($\text{CO}_3^{2-} = \text{O}^{2-}$, $\text{F}^- = 1/2 \text{O}^{2-}$) (таблиця). Середній вміст катіонів у кожній з відмін можна представити у вигляді: $(\text{REE}_{0,95}\text{Ca}_{0,007} \times \text{Sr}_{0,004})_{0,96}$ — бастнезит, $(\text{REE}_{0,85}\text{Y}_{0,01}\text{Ca}_{0,15} \times \text{Sr}_{0,003}\text{Pb}_{0,01}\text{Mn}_{0,001}\text{Fe}_{0,002})_{1,026}$ — Са-бастнезит. Склад лантаноїдів у бастнезиті відповідає формулі $(\text{La}_{0,42}\text{Ce}_{0,44}\text{Pr}_{0,03}\text{Nd}_{0,06}\text{Sm}_{0,001}\text{Gd}_{0,001} \times \text{Ho}_{0,001})_{0,95}$, а у Са-бастнезиті — $(\text{La}_{0,16}\text{Ce}_{0,42} \times \text{Pr}_{0,05}\text{Nd}_{0,19}\text{Sm}_{0,02}\text{Gd}_{0,008}\text{Dy}_{0,001}\text{Ho}_{0,001})_{0,85}$. З наведеного видно, що загальний вміст РЗЕ у бастнезиті, у порівнянні з Са-бастнезитом, зростає внаслідок заміщення Са передусім легкими лантаноїдами — La і, дещо меншою мірою, Ce, а кількість важких лантаноїдів у бастнезиті навіть зменшується.

Домішка Th в зразках обох груп дуже незначна (на рівні 0,001 а. ф. о.), уран відсутній. Низький вміст радіоактивних ізотопів у бастнезиті Анадоельського рудопрояву, успадкований від бритоліту і цериту, зберігає кристалічні ґратки цих зазвичай рентгеноаморфних мінералів у неметаміктному стані. У свою чергу, неушкодженість структури дозволяє ідентифікувати ці мінерали за допомогою рентгенівського методу без попереднього прожарювання (див. вище), що полегшує їх ідентифікацію.

Всі зразки Са-бастнезиту тісно пов'язані з залишками цериту, які вони безпосередньо за-

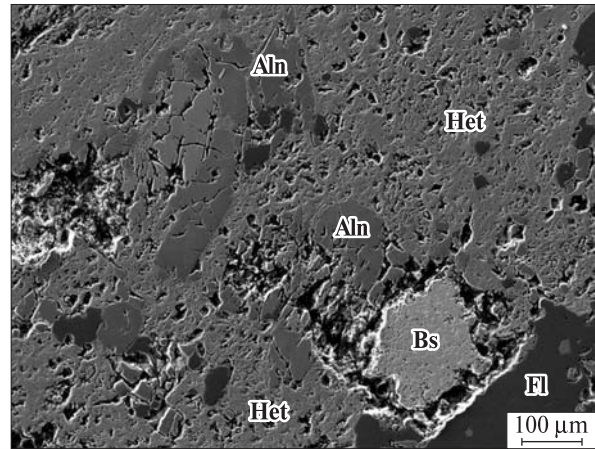


Рис. 10. Залишки резорбованих кристалів бастнезиту та аланіту у пористій масі мінералів пізньої низькотемпературної фази вилугування. Aln — аланіт, Bs — бастнезит, Fl — флюорит, Het — гетит-гідроґетит (криптокристалічна пориста маса)

Fig. 10. BSE image of resorbed bastnäsite and allanite crystals in porous bulk of late low-temperature leaching phase minerals. Aln — allanite, Bs — bastnäsite, Fl — fluorite, Het — goethite-hydrogoethite (cryptocrystalline porous)

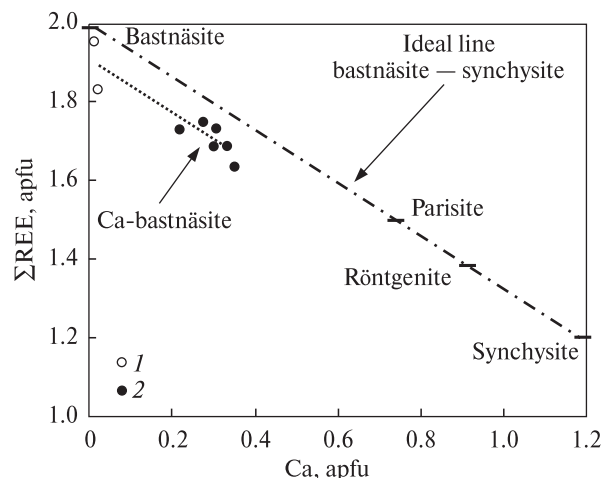


Рис. 11. Розташування зразків флуоркарбонатів РЗЕ Анадоельського рудопрояву на лінії бастнезит — синхізит на діаграмі Са — ΣREE : 1 — бастнезит, 2 — Са-бастнезит. Кількість атомів металів у формулах перерахована на 3O^{2-} . Рисками на лінії позначений стехіометричний склад окремих мінеральних видів

Fig. 11. Samples of bastnäsite from Anadol ores on the line of Ca — REE fluorcarbonate mineral series in Ca — ΣREE coordinates: 1 — bastnäsite, 2 — Ca-bastnäsite. Numbers of atoms were calculated on the basis of 3O^{2-} in formulas. Ideal compositions of REE fluorcarbonate minerals are shown as dashes

мішують (рис. 6). Натомість аналізи "чистого" бастнезиту отримані по зернах флуоркарбонатів, відокремлених від реліктів первинних РЗЕ-силікатів (рис. 9, 10). Такі морфологічні

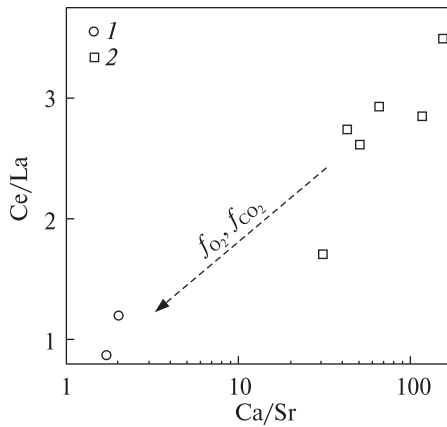


Рис. 12. Кореляція між співвідношеннями легких лантаноїдів Ce/La та двовалентних катіонів Ca/Sr у флуоркарбонатах Анадольського рудопрояву: 1 — бастнезит, 2 — бастнезит-паризит

Fig. 12. Correlation of Ce/La ratio with Ca/Sr ratio in fluorcarbonates from Anadol locality: 1 — bastnäsite, 2 — bastnäsite-parisite

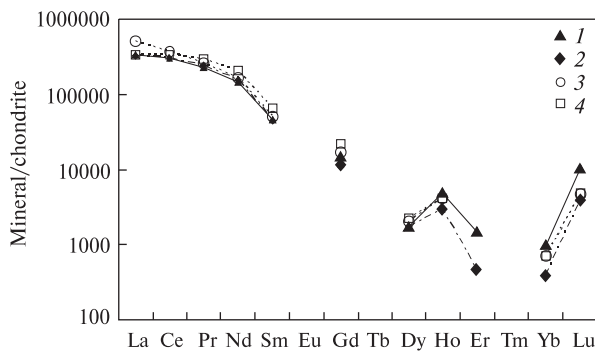


Рис. 13. Нормовані за хондритом спектри РЗЕ бритоліту (1), цериту (2), бастнезиту (3) та Са-бастнезиту (4) Анадольського рудопрояву (середні значення). Для хондриту використано дані [10].

Fig. 13. Chondrite-normalized REE patterns of britholite (1), cerite (2), bastnäsite (3) and Ca-bastnäsite (4) from Anadol ores (mean values). Chondrite data were taken from [10]

ознаки дозволяють пов'язувати виявлені особливості хімічного складу мінералів групи бастнезиту з успадкуванням ними складу силікатів РЗЕ в процесі їх заміщення флуоркарбонатами. Напевно, під дією збагаченого вуглекислою флюїду з часом відбувається перекристалізація Са-бастнезиту, в ході якої структура мінералу "очищується" від домішок. Результати аналізів свідчать, що цей процес супроводжується помітним збагаченням бастнезиту на La, аж до його переважання над Ce ($La > Ce$), а також деяким збільшенням вмісту Cs за одночасного різкого збідніння на Са (рис. 12).

Відомо, що структура бастнезиту складається з шарів атомів Се, F та CO_3 , які чергуються у площині (0001) у пропорції 1:1 [24]. Атоми РЗЕ у ній знаходяться в дев'ятивершинному поліедри CeO_6F_3 з середньою відстанню Се — O(F) 2,51 Å. Структури таких флуоркарбонатів РЗЕ, як паризит, рентгеніт та синхізит, можуть бути виведені із шаруватої структури бастнезиту шляхом додавання до неї прошарків $[Ca(CO_3)]$ у різних пропорціях: $(CeF):(CO_3):[Ca(CO_3)] = 2:2:1$ у паризиті, $3:3:2$ у рентгеніті та $1:1:1$ у синхізиті.

Характерною рисою цих мінералів є здатність утворювати взаємні проростання завдяки спільним структурним елементам, що дозволяє розглядати їх як єдину структурно-хімічну серію [21]. Однакова будова шарів у площині (0001) забезпечує однакову поверхню росту флуоркарбонатів РЗЕ. Відхилення хімічного складу частини проаналізованих зерен бастнезиту в бік Са-вмісного паризиту є цілком закономірним реагуванням їх шаруватої структури на певні фізико-хімічні умови, зокрема на підвищений вміст Са у флюїді в процесі розчинення цериту.

Розподіл лантаноїдів у ранніх мінералах Анадольського рудопрояву. Нормовані за хондритом спектри РЗЕ бритоліту та цериту практично повністю співпадають. Цей факт є додатковим аргументом на користь висновку щодо одночасного формування обох мінералів або принаймні протягом однієї ранньої фази метасоматично-гідротермального рудотворення. В обох силкатах РЗЕ спостерігається різке збагачення легкими елементами церієвої групи та складний характер фракціонування середніх та важких РЗЕ, що проявляється в максимумах Ho та Lu (рис. 13). Ці особливості можуть свідчити про сильно диференційоване корове джерело надходження РЗЕ.

Дуже високий вміст РЗЕ в бритоліті та цериті зумовлений особливостями структур цих мінералів, які здатні накопичувати їх рудні концентрації. При цьому співвідношення різних лантаноїдів у бритоліті має успадковувати основні риси їх розподілу у материнському розплаві або флюїді, оскільки три великі нееквівалентні структурні позиції $A1$, $A1a$ та $A2$ сприятливі для входження всього спектра лантаноїдів. Певне порушення "материнських" співвідношень РЗЕ у бритоліті можливе за умови одночасної або більш ранньої кристалізації іншої фази, здатної вибірково накопичу-

вати в собі елементи ряду La — Lu. У цериті збагачення легкими лантанідами відносно важких має більш контрастний характер, ніж у бритоліті (рис. 13). Це можна пояснити геометричною однорідністю великих структурних позицій, сприятливих для РЗЕ групи Се.

Наведені на рис. 13 спектри РЗЕ мінералів групи бастнезиту свідчать про їх тотожність до нормованих спектрів РЗЕ бритоліту та цериту, за рахунок яких і утворився бастнезит. Єдиною невеликою відміною бастнезиту від Са-бастнезиту і ранніх силікатів РЗЕ є зростання фракціонування лантану.

Обговорення та висновки. Проведені детальні мінералогічні дослідження підтверджують розмаїття мінеральних асоціацій Анадольського рудопроаяву, їх контрастність на дуже малих відстанях (перші мілі- та сантиметри), значну мінливість хімічного складу мінеральних фаз та його зміни у процесі росту окремих мінеральних індивідів. Характерні навколорудні зміни [2, 6, 7] та широко розвинуті процеси розчинення-заміщення мінералів (рис. 3, 6, 9), аж до формування низькотемпературних крипнокристалічних гідроцитит-кремнеземних мас (рис. 10), поряд зі встановленим широким температурним інтервалом рудоутворення [1] дозволяють підтримати висновок про складне (можливо, багатостадійне) метасоматично-гідротермальне походження Анадольського рудопроаяву. Раніше цей висновок базувався здебільшого на структурно-геологічних та петрографічних даних [6—8].

Важливою особливістю складу аланітової руди є дуже низький вміст Th, U, Zr, Hf, Ta, Nb, REE_y, що відображається практично у повній відсутності (за виключенням поодиноких кородованих зерен-реститів) циркону, тантало-ніобатів, монациту та інших мінералів-концентраторів цих елементів. З іншого боку, характерною рисою складу руд є висока концентрація таких металів, як Fe, Mn, Sr, Pb, Zn. З точки зору мінералогії, привертає увагу домінування серед рідкісноземельних фаз руд аланіту (Се) та мала частка карбонатів. Це вирізняє даний рудопроаяв з-поміж інших відомих родовищ РЗЕ [20].

Завдяки проведеним дослідженням встановлено, що найбільш ранніми мінералами рудопроаяву є бритоліт і церит. Вони майже не містять торію й урану, отже можуть бути діагностовані у збагаченій важкій немагнітній фракції руди за допомогою рентген-дифракційних ме-

тодів. *PT*-параметри їх кристалізації, найімовірніше, мають вищі значення, ніж *PT*-умови формування аланіту, оскільки бритоліт і церит як ранні утворення зазвичай "законсервовані" у кристалах аланіту у вигляді включень з явними ознаками розчинення. Верхньою температурною межею кристалізації аланіту можна вважати температуру його дисоціації — близько 850 °С [1]. Таким чином, значення 800—850 °С слід вважати можливою верхньою межею температури початку процесів рудоутворення. Високотемпературному режиму метасоматозу відповідає також розвиток зон калішпатизації, альбітизації та амфіболізації у змінених породах навколо рудного тіла [2, 6].

Мікротермометричне вивчення флюїдних включень у бастнезиті з постмагматичного родовища Бастнез (Швеція) показало, що він кристалізувався зі збагаченого на CO₂ водного флюїду з поміркованою концентрацією солей за температури близько 400 °С [17]. На цьому родовищі, як і в Анадольському рудопроаяві, бастнезит є вторинною фазою по відношенню до цериту, що дозволяє дійти висновку про вищі значення температури кристалізації цериту та бритоліту. Отже, можна зробити припущення, що рання стадія зруденіння Анадольського рудопроаяву формувалась у температурному інтервалі 800—400 °С.

Утворення F-вмісних кальцієвих ранніх мінералів РЗЕ свідчить, що їхня кристалізація відбувалась з F-флюїду за умов низької активності CO₃²⁻. Заміщення бритоліту та цериту бастнезитом відбувається в два етапи, через проміжну фазу Са-бастнезиту. Цей процес показує, що мінералоутворювальний флюїд з часом збіднювався на Са. Одночасно в процесі заміщення ранніх силікатів РЗЕ флуоркарбонатами відбувається зменшення співвідношення Се/La (рис. 12), що може бути наслідком окиснення Се до Се⁴⁺ в умовах росту активності кисню. Однаковий характер розподілу лантаніодів у первинних і вторинних мінералах раннього етапу рудоутворення доводить їх прямиий генетичний зв'язок та свідчить, що на етапі метасоматичного заміщення ранніх силікатів мобільність РЗЕ була досить обмежена і вони перевідкладались у складі флуоркарбонатів на відстані перших або перших десятків мікрон. Мобілізація і перенос LREE на такі самі малі відстані у процесі заміщення бритоліту-(Се) бастнезитом були описані у вулканічних породах Італії [13].

Нормовані за хондритом спектри лантановід ранніх рудних фаз демонструють дуже високий ступінь збагачення на легкі РЗЕ церієвої групи та ускладнений розподіл важких елементів. Це типові показники глибокої диференційованості рудоутворювального флюїду [22]. Подібні риси розподілу РЗЕ (тетрад-ефект) властиві багатьом збагаченим на F та сильно зміненим гранітним інтрузіям. У таких диференційованих породах тетрад-ефект відмічено також у спектрах REE пізніх рідкісноземельних мінералів [12].

Характерною рисою бастнезиту другої генерації Анадольського рудопрояву є зростання фракціонування лантану, що, імовірно, відбувалось під час перекристалізації у низькотемпературному гідротермальному процесі.

Багато відомих родовищ REE з бастнезитом, флуорбритолітом та церитом пов'язані з інтрузіями лужних порід [26]. Однак малі концентрації Na, Nb, Zr, Ba, P та вуглецю — елементів, притаманних флюїдам лужно-карбонатитового походження, з одного боку, та типових для дериватів гранітів HREE, Y, Th, Mo, Sn, Cu, Be — з іншого, вказують на специфічні умови формування мінералоутворювального флюїду Анадольського рудопрояву. Про його можливий зв'язок з диференційованими гранітними або лужно-гранітними магмами може свідчити висока концентрація в руді таких металів, як Sr, Pb, Zn. Заслуговує на особливу увагу і ретельний аналіз подібності геологічної позиції та практично повного збігу асоціацій і навіть складу рідкісноземельних мінералів Анадольського рудопрояву з дрібними комплексними Fe-REE родовищами типу Бастнез у докембрійських породах Скандинавії [15, 17] та з генетично різномірними Fe-REE-Cu-Au родовищами типу *Olympic Dam* [16]. Характерною рисою цих родовищ є приуроченість мінералізації РЗЕ до невеликих покладів магнетитових руд у метаморфізованих вулканогенно-осадкових породах на контакт з масивами гранітоїдів [18]. Можна припустити, що гетитові прошарки в Анадольському рудному тілі є сильно вивітрілими та окисненими у приповерхневих умовах залишками аналогічних високозалізистих метаморфітів.

Особливості мінерального і хімічного складу силікатного зруденіння, що переважає, та його структурно-геологічна прив'язка до зони мілонітизації гранітизованих реліктів метаморфічних порід дозволяють запропонувати

як робочу гіпотезу схему утворення ранньої силікатної асоціації Анадольського рудопрояву за рахунок надходження по розлому у приповерхневу зону збагачених легкими РЗЕ, Sr та Pb, можливо, також Mn і Zn, суттєво фторидних помірно лужних флюїдів з відносно невеликим вмістом CO₂ та фосфору.

У насичених поверхневими окисними водами подрібнених кристалосланцях відбувається: 1 — окиснення флюїду, що призводить до різкого зменшення рухомості Fe, Pb, а згодом — також частково Mn, Ce; 2 — зв'язування F у флюориті та інших фазах внаслідок реакції з Ca реліктів метаморфічних порід, вивільнення РЗЕ з фторидно-карбонатних комплексів та кристалізація силікатів РЗЕ під час зв'язування їх з Si гранітоїдів та метаморфітів; 3 — збільшення у залишковому флюїді активності CO₂, що призводить до заміщення ранніх силікатів РЗЕ флуоркарбонатами, яке супроводжується виділенням ранньої генерації кварцу. Більш рухливі луги утворюють зовнішній фронт альбітизації та калішпатизації навколо рудного тіла.

Автори статті вважають своїм приємним обов'язком висловити щире подяку Ю.О. Литвиненку (ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ) за допомогу у вивченні мінералів на електронному мікроскопі, А.І. Гурненку (ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ) за кропітку роботу зі збагачення та розділення важких фракцій руд, В.В. Ріпенку (Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", Київ) і Г.М. Клименко (Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ) за допомогу в кристалохімічних розрахунках, а також С.Г. Кривдіку (ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ) за корисну дискусію.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бельський В.М., Кульчицька Г.О., Возняк Д.К., Гречановська О.Є. Хімічний склад аланіту як індикатор флюїдного режиму формування Анадольської "дайки" (Приазовський мегаблок Українського щита) // Мінерал. журн. — 2013. — 35, № 1. — С. 50—59.
2. Васильченко В.В., Галицький В.В., Кривонос В.П., Марченко Е.Я. Новый тип флюорит-апатит-ортитовых метасоматитов (докембрий Украинского щита) // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1990. — № 7. — С. 5—7.
3. Генкина Е.А., Малиновский Ю.А., Хомяков А.П. Кристаллическая структура Sr-содержащего бритолиита // Кристаллография. — 1991. — 36, вып. 1. — С. 39—43.

4. *Кривдик С.Г., Седова Е.В.* Тавловское (Анадольское) редкоземельное рудопоявление Восточного Приазовья // *Наук. пр. ДонНТУ.* — 2008. — № 7. — С. 151—154.
5. *Марченко Е.Я.* Первая находка церита в метасоматитах докембрия Украинского щита // *Докл. АН УССР. Сер. Б.* — 1989. — № 1. — С. 14—16.
6. *Марченко Е.Я.* Ортитовые метасоматиты — новый тип редкоземельного оруденения // *Минерал. журн.* — 1994. — № 5/6. — С. 84—89.
7. *Панов Б.С., Ивантишина О.М., Кривонос В.П., Полуновский Р.М.* Новое проявление акцессорной ортитовой минерализации в Приазовье // *Докл. АН УССР.* — 1991. — № 4. — С. 97—101.
8. *Панов Б.С., Панов Ю.Б.* Рудные формации Приазовской редкоземельно-редкометалльной области Украинского щита // *Минерал. журн.* — 2000. — № 22, № 1. — С. 81—86.
9. *Хоменко В.М., Косоруков О.О., Стрекозов С.М., Клименко Г.М.* Кристалохімія, морфологія та послідовність утворення рідкісноземельних мінералів Анадольського рудопояву (Приазов'я) // *Тези доп. наук. конф. "Теоретичні питання і практика дослідження метасоматичних порід і руд" (до 70-річчя В.С. Монахова) (Київ, 14—16 берез., 2012 р.)*. — К., 2012. — С. 83—85.
10. *Anders E., Grevesse N.* Abundances of the elements: meteoric and solar // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 1989. — № 53. — P. 197—214.
11. *Armstrong J.T.* Quantitative elemental analysis of individual microparticles with electron beam instruments // *Electron probe quantification* / Eds K.F.J. Heinrich, D.E. Newbury. — New York: Plenum Press, 1991. — P. 261—315.
12. *Bau M.* Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous fluids: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect // *Contribs. Mineral. and Petrol.* — 1996. — № 123. — P. 323—333.
13. *Della Ventura G., Williams C.T., Cabella R. et al.* Britholite-hellandite intergrowths and associated REE-minerals from the alkali-syenitic ejecta of the Vico volcanic complex (Latium, Italy): petrological implications bearing on REE mobility in volcanic systems // *Eur. J. Miner.* — 1999. — № 11. — P. 843—854.
14. *Förster H.-J.* Cerite-(Ce) and thorian synchysite-(Ce) from the Niederbobritzsch granite, Erzgebirge, Germany: Implications for the differential mobility of the LREE and Th during alteration // *Can. Miner.* — 2000. — № 38. — P. 67—79.
15. *Gejer P.* The geological significance of the cerium mineral occurrences of the Bastnas type Sweden // *Arch. Miner. ochr. Geol.* — 1963. — № 3. — P. 99—105.
16. *Hitzman M.W., Oreskes N., Einaudi M.T.* Geological characteristics and tectonic setting of Proterozoic iron oxide (Cu-U-Au-REE deposits) // *Precambr. Res.* — 1992. — № 58. — P. 241—287.
17. *Holtstam D.* The Bastnäs-type REE deposits // *The Bastnäs-type REE-mineralisations in north-western Bergslagen, Sweden — a summary with geological background and excursion guide* / Ed. U.B. Andersson. — Sveriges geol. undersökning, 2004. — P. 13—22.
18. *Holtstam D., Broman C.* Lanthanide mineralizations of Bastnäs type: overview and new data // *GFF.* — 2002. — № 124. — P. 230—231.
19. *Kalsbeek N., Larsen S., Rösbo J.G.* Crystal structure of rare earth elements rich apatite analogues // *Z. Kristallogr.* — 1990. — № 191. — P. 249—263.
20. *Kanazawa Y., Kamitani M.* Rare earth minerals and resources in the world // *J. Alloys and Compounds.* — 2006. — № 408—412. — P. 1339—1343.
21. *Landuyt J.V., Amelinckx S.* Multiple beam direct lattice imaging of new mixed-layer compounds of the bastnasite-synchysite series // *Amer. Miner.* — 1975. — № 60. — P. 351—358.
22. *Masuda A., Agaki T.* Lanthanide tetrad effect observed in leucogranites from China // *Geochem. J.* — 1989. — № 23. — P. 245—253.
23. *Moore P.B., Shen J.* Cerite, $RE_9(Fe^{3+}, Mg)(SiO_4)_6 \times (Si_3O_7OH)_3$: its structure and relation to whitlockite // *Amer. Miner.* — 1983. — № 68. — P. 996—1003.
24. *Ni Y., Hughes J.M., Mariano A.N.* The atomic arrangement of bastnasite-(Ce), $Ce(CO_3)F$, and structural elements of synchysite-(Ce), rontgenite-(Ce), and parisite-(Ce) // *Ibid.* — 1993. — № 78. — P. 415—418.
25. *Oberti R., Ottolini L., Della Ventura G., Parodi G.C.* On the symmetry and crystal chemistry of britholite: New structural and microanalytical data // *Ibid.* — 2001. — № 86. — P. 1066—1075.
26. *Rare Earth Minerals. Chemistry, origin and ore deposits* / Eds A.P. Jones, F. Wall, C.T. Williams. — London: Chapman & Hall, 1996. — 372 p.

Надійшла 13.03.2013

*В.М. Хоменко, Д. Педе,
А.А. Косоруков, С.Н. Стрекозов*

БРИТОЛИТ, ЦЕРИТ И БАСТНЕЗИТ АНАДОЛЬСКОГО РУДОПРОЯВЛЕНИЯ (ВОСТОЧНОЕ ПРИАЗОВЬЕ)

Анадольское рудопоявление редкоземельных элементов (РЗЭ), расположенное в Восточном Приазовье, известно необычной ассоциацией рудных минералов, среди которых доминирует алланит. Флюоркарбонаты РЗЭ играют второстепенную роль, а монацит, тантало-ниобаты и циркон практически отсутствуют. Комплексные исследования руд с помощью методов рентгеновской дифракции, микроанализа и электронной микроскопии показали, что наиболее ранними рудными минералами являются бритолит и церит, реликтовые зерна которых в небольшом количестве сохранились в ядрах кристаллов алланита. Средний состав бритолита соответствует кристаллохимической формуле $(Ca_{1,48}Sr_{0,11}REE_{0,27})_{1,86}(Mn_{0,02}REE_{2,98})_3[(Si_{2,95} \times Al_{0,01}P_{0,04})O_{12}](OH, F)$, а церита — $(REE_{7,46}Y_{0,04} \times Ca_{1,36}Sr_{0,14})_9(Fe^{3+}_{0,54}Mn^{2+}_{0,19}Mg_{0,04}Al_{0,02}Hf_{0,01})_{0,8} \times Ca_{0,2}(Si_{5,93}P_{0,07})_6O_{24}(SiO_3OH)(OH, F)_{1,12}$. Общее содержание лантаноидов в этих фазах достигает 67,5—68 % ΣREE_2O_3 . Высокое содержание РЗЭ в структуре бритолита компенсируется вакансиями в позициях Al. В составе РЗЭ резко преобладают легкие элементы с характерными соотношениями $Ce > La > Nd$ в

брилолите и $Ce > Nd > La$ — в церите. Выделены две генерации бастнезита, различные по составу, морфологии и ассоциации с другими рудными фазами. Бастнезит ранней фазы замещает брилолит и церит. Эти минералы встречаются вместе в составе сложных включений в алланите. Ранний бастнезит характеризуется высоким содержанием кальция и Me^{2+} : $(REE_{0,85}Y_{0,01}Ca_{0,15}Sr_{0,003}Pb_{0,01}Mn_{0,001}Fe_{0,002})_{1,026}(CO_3)F$. Поздний низкокальциевый бастнезит $(REE_{0,95}Ca_{0,007} \times Sr_{0,004})_{0,96}(CO_3)F$ образует мономинеральные включения в алланите или отдельные зерна неправильной формы в гетитовой руде. В нем резко повышена доля La, в некоторых случаях до $La \geq Ce$, а также отмечено наиболее высокое содержание РЗЭ (ΣREE_2O_3 до 78 %). Нормированные по хондриту спектры РЗЭ брилолита, церита и Ca-бастнезита совпадают. Это указывает на кристаллизацию ранних силикатов РЗЭ в одной фазе метасоматически-гидротермального процесса и наследование их состава при замещении бастнезитом. Спектры РЗЭ демонстрируют резкое обогащение легкими лантаноидами и сложный характер фракционирования средних и тяжелых РЗЭ, что может свидетельствовать о сильно дифференцированном коровом источнике РЗЭ. Поздний бастнезит при перекристаллизации в низкотемпературных гидротермальных условиях обогащается лантаном. Обсуждается возможная связь рудогенерирующих флюидов с дифференцированными гранитными интрузиями.

Ключевые слова: редкоземельные руды, брилолит, церит, бастнезит, кристаллохимия.

*V.M. Khomenko, D. Rhede,
O.O. Kosorukov, S.M. Strekozov*

BRITHOLITE, CERITE AND BASTNÄSITE IN ANADOL ORE OCCURRENCE (EASTERN AZOV AREA)

Anadol occurrence of cerium group REE ores is located in the eastern part of the Azov region. It is known for unusual association of REE minerals: allanite dominates in the ores whereas REE fluorcarbonates play minor role and monazite, tantalum-niobates, zircon are virtually absent. Comprehensive studies by X-ray diffraction, microanalysis, and electron microscopy revealed that the earliest ore mi-

nerals are REE silicates britholite and cerite, whose relic grains in small amounts remained in the cores of allanite crystals. The average britholite and cerite compositions correspond to formulas $(Ca_{1,48}Sr_{0,11}REE_{0,27})_{1,86}(Mn_{0,02} \times REE_{2,98})_3[(Si_{2,95}Al_{0,01}P_{0,04})O_{12}](OH, F)$ and $(REE_{7,46} \times Y_{0,04}Ca_{1,36}Sr_{0,14})_9(Fe^{3+}_{0,54}Mn^{2+}_{0,19}Mg_{0,04}Al_{0,02}Hf_{0,01})_{0,8} \times Ca_{0,2}(Si_{5,93}P_{0,07})_6O_{24}(SiO_3OH)(OH, F)_{1,12}$, respectively. Total content of lanthanides in these phases reaches 67.5–68 % ΣREE_2O_3 . High REE amount in britholite structure is compensated by vacancies in positions A1. REE composition is characterized by a pronounced dominance of light elements, the preferred ratio of main lanthanides is $Ce > La > Nd$ in britholite and $Ce > Nd > La$ in cerite. Two bastnäsite varieties were found which differ in composition, morphology and association with other ore phases. Early bastnäsite generation substitutes britholite and cerite. Usually all these minerals are observed together in complex inclusions in allanite. Early bastnäsite is characterized by crystal-chemical formula with a high content of Ca and Me^{2+} impurities: $(REE_{0,85}Y_{0,01}Ca_{0,15}Sr_{0,003}Pb_{0,01}Mn_{0,001} \times Fe_{0,002})_{1,026}(CO_3)F$. Late low-calcium bastnäsite, $(REE_{0,95} \times Ca_{0,007}Sr_{0,004})_{0,96}(CO_3)F$, forms individual inclusions in allanite or separate grains of irregular shape in goethite ore. A characteristic feature of this bastnäsite generation is a sharp increase in La portion, in some cases, to $La \geq Ce$, and the highest total REE content among ore mineral phases (ΣREE_2O_3 up to 78 %). Chondrite-normalized REE patterns of britholite, cerite and Ca-bastnäsite coincide. This indicates crystallization of the early REE silicates in the same phase of metasomatic-hydrothermal ore formation and the following of their composition during replacement by bastnäsite. They all show a sharp enrichment in cerium group lanthanides and complex fractionation patterns of medium and heavy REE. These features may indicate a strongly differentiated crust source of REE. A characteristic feature of late bastnäsite generation is growing fractionation of lanthanum, which took place during fluorcarbonate recrystallization in low-temperature hydrothermal process. The possible relationship of ore-forming fluid with differentiated granite intrusions, as well as a model of early stage of ore formation are discussed.

Keywords: rare-earth ores, britholite, cerite, bastnäsite, crystal chemistry.

УДК 549.32/.33:553.481 (439.22)

**T. Mikuš¹, M. Chovan², O. Ponomarenko³,
S. Bondarenko³, O. Grinchenko⁴**

¹ Geological Institute, Slovak Academy of Sciences
Ďumbierska 1, 974 01 Banská Bystrica, Slovakia
E-mail: mikus@savbb.sk

² Department of Mineralogy and Petrology, Faculty of Natural Sciences Comenius University
Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, Slovakia
E-mail: chovan@fns.uniba.sk

³ M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Palladina Pr., 03680, Kyiv-142, Ukraine
E-mail: pan@igmr.relc.com

⁴ Taras Shevchenko National University of Kyiv
90, Vasylkivska str., 03022, Kyiv-22, Ukraine

HYDROTHERMAL NICKEL MINERALIZATION FROM THE BLACK SHALES IN ČIERNÁ LEHOTA (WESTERN CARPATHIANS, SLOVAKIA)

Black shales hosted syngenetic metamorphosed pyrrhotite-pyrite mineralization is environment for epigenetic hydrothermal mineralization, where the pararammelsbergite is the main ore mineral. Pararammelsbergite features spherules, colloform, botryoidal textures as well as subhedral grains. The structural formula of pararammelsbergite could be written as $(\text{Ni}_{1.00}\text{Fe}_{0.03})_{\Sigma 1.03}(\text{As}_{1.84}\text{S}_{0.11})_{\Sigma 1.95}$ which indicates limited cation substitution but substantial anion substitution of As by S. Ni–As–Fe–S paragenesis contains furthermore löllingite, gersdorffite and arsenopyrite. The mineral assemblage typically shows complex textural and compositional variation, reflecting an environment of rapid changes in physico-chemical conditions of its formation.

Keywords: Ni, Fe diarsenides, pararammelsbergite, mineralogy, black shales, Slovakia.

Geological settings and ore mineralization. The minerals of the Fe–Co–Ni–As–S system occur in many different types of geological environments. These range from droplets in podiform chromites to framboids in black shales or chalk. Fe and S are, in most cases, the dominant constituents, although there are numerous deposits where the ore-forming system is rich in Ni, Co and As. The described mineralization occurs in the Tatric tectonic unit of Strážovské vrchy Mts. (crystalline basement of the Suchý Mts.). The Tatric tectonic unit is an extensive thick-skinned crustal sheet composed of a pre-Alpine (generally Variscan) crystalline basement and its sedimentary cover. The Tatric basement has a generally well-preserved

Variscan structures without a significant Alpine overprint. Investigated mineralization occurs in the crystalline basement of the Suchý Mts which is build by Variscan granitoid rocks (S-type), paragneisses and migmatitic complexes. The metamorphic rocks are mainly high temperature paragneisses and quartz-rich paragneisses. The age of granitoidic rocks from the Suchý Mts. determined by Rb-Sr isochron is 393 ± 6 Ma [10, 12]. Variscan tectogenesis is dominant with temperatures and pressures about 540–560 °C/4–5 Kbar, respectively and $X(\text{H}_2\text{O}) = 0.6–0.8$ [3]. The Alpine restructuring of the crystalline complex is relatively poor [13].

The investigated mineralization is situated approximately 2 km SSE from village of Čierna Lehota (Fig. 1). Mineralization is situated in a narrow zone (about 20 m thick, SSW–NNE direction) of

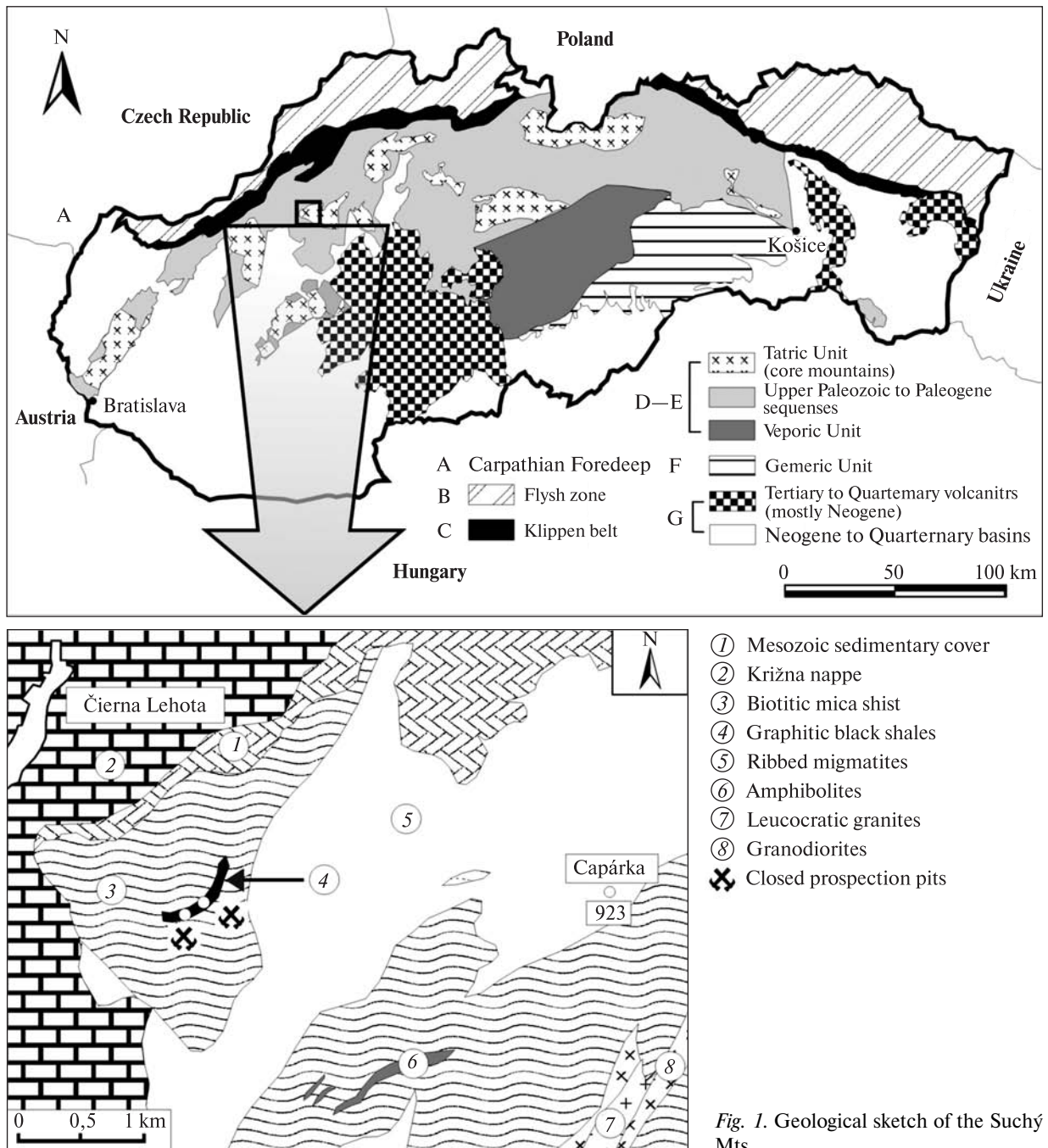


Fig. 1. Geological sketch of the Suchý Mts

black shales and intensive graphitized rocks (graphitic-biotitic gneisses, graphitic metaquartzite). This zone occurs in the quartz-biotitic paragneisses.

Nickel mineralization is developed in the environment of metamorphic syngenetic pyrite – pyrrhotite mineralization with sphalerite (± galena, chalcopyrite) in the black shales. Syngenetic pyrite – pyrrhotite mineralization was formed during volcano-sedimentary processes, presumably of Devonian age. Later on, during Variscan tectono-metamorphic processes pyrite-pyrrhotite ores were

recrystallized. These ores exhibit banded impregnation and massive textures. Massive pyrrhotite is the most prevailing. Mineralogy of the area was studied by Mikuš et al. [15] and Pršek et al. [19].

According to ICPMS analysis (Geological Survey, Spišská Nová Ves) black shales, as host rocks for Ni-Bi mineralization, are enriched in Mo, V, Cr, Ba and organic carbon. Hydrothermally altered rocks are enriched in elements that are present in hydrothermal mineralization such as Cu, Ni, Bi, As, Zn, and carbonate-bound carbon.

Mineral associations and paragenetic study of hydrothermal mineralization. The hydrothermal mineralization was developed during Variscan tectono-metamorphic evolution of the area. Several mineralization stages were distinguished. The first, oldest one consists predominantly of Ni and Fe arsenic minerals with quartz and Fe-dolomite as gangue. This assemblage is typical by predominance of pararammelsbergite; löllingite, arsenopyrite and gersdorffite are rare. Paragenetical evidence suggests that arsenides formed initially and gradually, with increase in sulphur fugacity and decreasing temperature, arsenopyrite and gersdorffite were formed. Chemical composition of minerals from the first stage is shown in Table.

Bismuth minerals — native bismuth, bismuthinite, aikinite, Cu-bearing matildite together with Bi sulphosalts (cuprobismutite, hodrushite, kupčíkita) form the second stage of mineralization and are accompanied by Bi-Fe bearing tennantite, chalcopyrite, pyrite, sphalerite and galena with quartz gangue [19].

The third, epigenetic stage is represented by Pb-Zn mineralization (galena, sphalerite and chalcopyrite) with carbonate gangue and the fourth stage is characterized by hematite and magnetite with calcite. Secondary minerals are especially represented by Ni arsenates and sulphates, e. g. annabergrite, retgersite, native copper, cuprite, chrysocolla, gypsum and many X-ray amorphous phases [14].

Ni mineralization. The samples are mainly composed of Ni minerals. Four different Ni-Fe phases (two arsenides and two sulfarsenides) collectively referred to as arsenides have been found in Čierna Lehota. The most abundant of them is the *pararammelsbergite* occurring as mostly massive, colloform concentrically zoned aggregates and spherules as well as subhedral needle-shaped crystals (Fig. 2) *Löllingite* is present as xenomorphic tiny lamellar grains (up to 70 μm) closely associated (intergrown) with pararammelsbergite. Textural relationships indicate that pararammelsbergite with other arsenides and sulphoarsenides are older than the Bi sulphosalts. The name pararammelsbergite is used, because it has been possible to distinguish this mineral from rammelsbergite and krutovite. In reflected light it shows pure white color and strong anisotropy.

The X-ray diffraction pattern of pararammelsbergite from Čierna Lehota could be matched with the published pararammelsbergite data (JCPDS) [1] and its lattice parameters ($a = 5.7794$; $b = 5.8469$; $c = 11.4520$ Å) correspond to tabulated data [6]. Compositional data (Table) reported below and plotted in Fig. 3 are based on a compilation of electron microprobe analyses carried out at the Faculty of the Natural Sciences (Comenius University, Bratislava), M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine (Kyiv). Most of the ana-

Microprobe analyses of diarsenides and sulphoarsenides from Čierna Lehota

Mineral	Sample	Compositions, wt. %							Atomic proportions					
		As	S	Fe	Co	Ni	Cu	Total	As	S	Fe	Co	Ni	Cu
Pararammelsbergite	305/17	64.18	4.51	3.63	0.47	25.29	0.08	98.16	1.71	0.28	0.13	0.02	0.86	0.00
	305/5a	69.09	1.25	0.56	0.08	29.1	0.27	100.34	1.88	0.08	0.02	0.00	1.01	0.01
	305/17	69.96	0.74	0.44	0.04	28.51	0.11	99.8	1.93	0.05	0.02	0.00	1.00	0.00
	305/5a	64.4	4.8	2.06	0	29.53	0	100.93	1.66	0.29	0.07	0.00	0.97	0.00
	305/17	62.7	4.91	2.25	0	29.16	0	99.02	1.64	0.30	0.08	0.00	0.98	0.00
	305/14*	71.25	0.07	0.66	0.26	28.21	0.04	100.49	1.97	0.00	0.02	0.01	0.99	0.00
Gersdorffite	305/17*	46.59	17.48	11.84	0.04	22.63	0	98.68	1.06	0.93	0.36	0.00	0.66	0.00
	305/7	49.39	13.22	7.33	0.13	29.37	—	99.81	1.16	0.73	0.23	0.00	0.88	0.00
	305/7	49.04	16.41	6.23	0.34	28.19	—	100.2	1.11	0.87	0.19	0.01	0.82	0.00
Löllingite	305/5a	66.28	3.15	31.4	0	0.7	0.14	101.6	1.70	0.19	1.08	0.00	0.02	0.00
	305/5a	62.89	3.3	31.67	0	0.7	0.13	98.63	1.65	0.20	1.12	0.00	0.02	0.00
	305/5a	65.59	2.69	30.6	0	0.39	0.16	99.71	1.73	0.17	1.08	0.00	0.01	0.00
	305/5a	63.71	3.12	32.75	0	0.51	0.17	100.26	1.65	0.19	1.14	0.00	0.02	0.01
	305/5a	63.84	3.4	31.7	0	0.65	0.13	99.72	1.66	0.21	1.11	0.00	0.02	0.00
Arsenopyrite	305/6a*	43.22	21.04	34.65	0.08	1.04	0.04	100.07	0.92	1.05	0.99	0.00	0.03	0.00
	305/17	45.23	19.13	35.29	0.06	0.12	0.08	99.91	0.99	0.97	1.03	0.00	0.00	0.00

Note. Analyses were carried out on: 1 — Cameca SX-100 in Department of Electron Microanalysis, Geological Institute of Dionyz Stur, Bratislava, Slovak Republic and 2* — JXA-8200 in Technical centre of NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine.

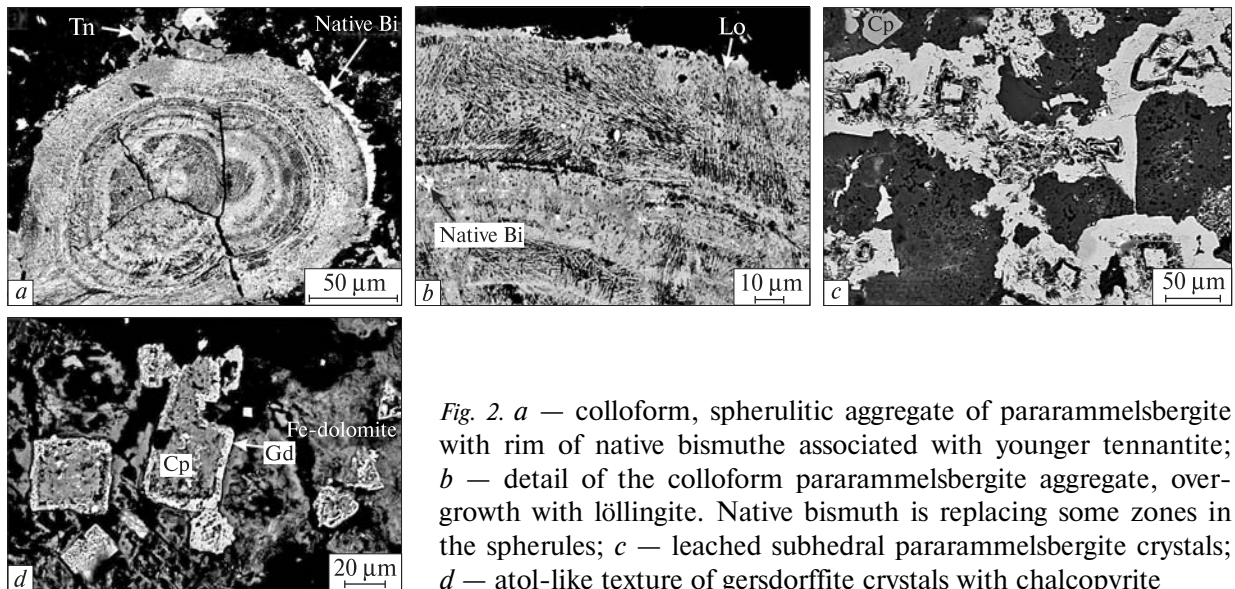


Fig. 2. *a* – colloform, spherulitic aggregate of pararammelsbergite with rim of native bismuth associated with younger tennantite; *b* – detail of the colloform pararammelsbergite aggregate, overgrowth with löllingite. Native bismuth is replacing some zones in the spherules; *c* – leached subhedral pararammelsbergite crystals; *d* – atoll-like texture of gersdorffite crystals with chalcopyrite

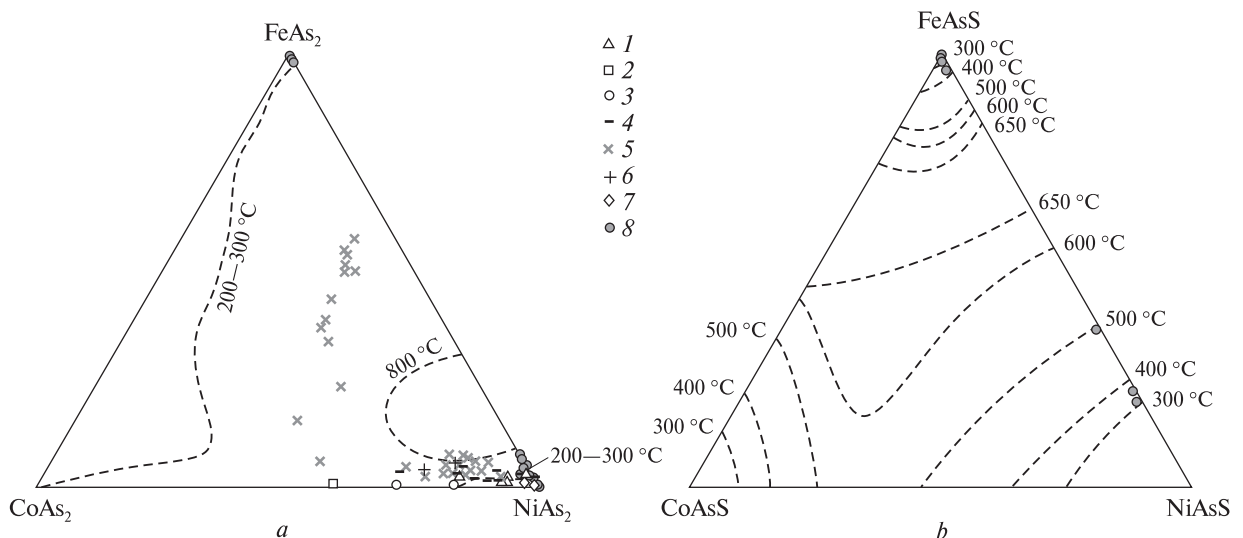


Fig. 3. Composition of (a) diarsenides and (b) sulphoarsenides from Čierna Lehota. Miscibility fields at various temperature in (a) after Gervilla and Rønsbo (1992). Isotherms for sulphoarsenides (b) are after Klemm (1965). Data after: 1 – San Juan de Plan, Spain (Fanlo et al., 2004); 2 – Bou Azzer, Morocco (Vinogradova et al., 1972); 3 – Brunflo, Sweden (Nyström and Wickman, 1991); 4 – Atrevida, Spain (Parviainen et al., 2008); 5 – Ishkinino, Russia (Nimis et al., 2008); 6 – Malaga, Spain (Gervilla and Rønsbo, 1992); 7 – Crescencia, Spain (Fanlo et al., 2006); 8 – authors own analyses

lyses of diarsenides approaches almost pure end-member from the point of view of diarsenides solid solution (dss). They lack the cobalt. There is not so distinct substitution in the pararammelsbergite (average 0.03 apfu FeAs_2) and löllingite (average 0.02 apfu NiAs_2) of Čierna Lehota. On the other hand, diarsenides display significant and variable extents of S-for-As substitution. Sulfur contents are particularly high in pararammelsbergite, ranging from 0.05 to 0.32 apfu (atoms per

formula unit), As-S substitution in löllingite is less extended (up to 0.21 apfu of S).

Sulphoarsenides are represented by *gersdorffite* and *arsenopyrite*. Less abundant gersdorffite forms up to a few hundreds of μm sized, sometimes atoll-like aggregates with younger chalcopyrite and rarely skeletal aggregates. Gersdorffite shows increased Fe content (up to 11.84 wt. %) and similar to diarsenides lacks Co (Table; Fig. 2). *Arsenopyrite* forms euhedral crystals up to 1mm in size

and aggregates in ferrous dolomite and in silicified hydrothermal alteration zones in wallrock. It occurs with gersdorffite and pyrite. Arsenopyrite shows negligible Ni and Co content. Similar to pararammelsbergite and löllingite, As and S contents in arsenopyrite and, especially, gersdorffite tend to be mutually correlated.

Discussion and conclusion. There are three naturally occurring polymorphs of NiAs₂; the most common is rammelsbergite (the Ni end member of the diarsenide solid solution), the other two, krutovite and pararammelsbergite, are rare. Recently, the only published analyses of pararammelsbergite we have found in the literature are from the Crescencia deposit [5] and it shows similar chemical composition (low Fe, Co content) but lower content of S (up to 0.66 wt. %). Chemical composition of pararammelsbergite from Čierna Lehota was compared also with more widespread rammelsbergite. The only chemically similar rammelsbergite is from the Atrevida mine (Fig. 2), although most rammelsbergite from Atrevida show some Co content [18]. All literature published about rammelsbergite display significant fractions of Co, Ni, and Fe components in solid solution (Fig. 3) [9, 16, 17, 22]. There are also some textural similarities: pararammelsbergite from Čierna Lehota and rammelsbergite from Atrevida [18] appear as spherules, and colloform textures, as well as subhedral crystals.

The chemical compositions of these arsenide minerals exhibit limited cation substitution but substantial anion substitution of As by S, exceeding the expected theoretical values at low temperatures. This suggests that most of them formed under disequilibrium conditions.

Because of the low Co content in the pararammelsbergite and löllingite the CoAs₂ — NiAs₂ — FeAs₂ system can be regarded as pseudobinary. Roseboom [21] reported that at 800 °C there is complete miscibility between synthetic rammelsbergite and safforite and that a miscibility gap appeared at lower temperatures. Rammelsbergite has been reported to transform to pararammelsbergite at temperatures lower than 590 °C [23], although the stability relations between these phases and krutovite are unknown. The low mutual solubility of Fe, Co and Ni diarsenides from Čierna Lehota would also be consistent with a relatively low temperature of formation for Ni paragenesis (Fig. 3) [7, 20].

The data discussed above suggest that the depositional environment of the Ni arsenides in the

Čierna Lehota occurrence was characterized by the presence of Ni and Fe-rich fluids, or fluids with a Ni and Fe solubility lower than that of Co, promoting the formation of nearly pure Ni phase (pararammelsbergite, löllingite), and by crystallization conditions partly far from equilibrium. In fact, Canals et al. [2] interpreted the skeletal, botryoidal and spherulitic textures as formed rapidly from supersaturated solutions.

Hem [8] summarized, that members rich in Co or Ni are mostly found in almost S-free deposits, in assemblages dominated by arsenides and Fe-rich members mostly occur in S-richer assemblages with minerals such as pyrrhotite, chalcopyrite, sphalerite, and rarely pyrite. Ni-rich members developed in the environment of syngenetic pyrrhotite-pyrite mineralization from Čierna Lehota suggest some discussion.

Possible source of Ni, As and Bi can be found in the surrounding (host) rocks of the mineralization. During Variscan tectonometamorphic events, these components could have been leached and transported to form the studied mineralization.

This work was financially supported by the Slovak Research and Development Agency under the contracts No APVV-0279-07, and VEGA grant agency by Grants No 2/0104/08. This work was also supported by the Operational Programme Research and Development through the project: Centre of Excellence for Integrated Research of the Earth's Geosphere (ITMS: 26220120064), which is co-financed through the European Regional Development Fund.

REFERENCES

1. *Berry L.G.* Selected powder diffraction data for minerals. Data book. — Swarthmore, Pennsylvania (JCPDS — Joint Committee on Powder Diffraction Standards), 1974. — 883 p.
2. *Canals A., Cardellach E., Rey D.M., Ayora C.* Origin of the Atrevida vein (Catalonian Coastal Ranges, Spain): mineralogic, fluid inclusion and stable isotope study // *Econ. Geol.* — 1992. — **87**. — P. 142–153.
3. *Dyda M.* Geothermobarometric characteristics of some Tatric crystalline basement Units (Western Carpathians) // *Mitt. österr. geol. Ges.* — 1994. — **86**. — P. 45–59.
4. *Fanlo I., Sub as I., Gervilla F. et al.* Mineral Chemistry of Co-Ni-Fe sulfarsenides, diarsenides and triarsenides from the San Juan de Plan deposits (Central Pyrenees, Spain) // *Can. Miner.* — 2004. — **42**. — P. 1221–1240.
5. *Fanlo I., Sub as I., Gervilla F., Manuel J.* Textural and compositional variability in gersdorffite from Crescencia Ni-(Co-U) showing, Central Pyrennes, Spain: Primary deposition or re-equilibration? // *Ibid.* — 2006. — **44**. — P. 1513–1528.

6. Fleet M.E. The crystal structure of pararammelsbergite (NiAs₂) // Amer. Miner. — 1972. — 57. — P. 1—9.
7. Gervilla F., Rønbo J. New data on (Ni, Fe, Co) diarsenides and sulfarsenides in chromite–niccolite ores from the Malaga Province, Spain // Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. — 1992. — 5. — P. 193—206.
8. Hem S. Solid solutions in the Fe-Co-Ni-As-S system // Chem. Geol. — 2006. — 225. — P. 291—303.
9. Hem S.R., Makovický E., Gervilla F. Compositional trends in Fe, Co and Ni sulfarsenides and their crystal – chemical implications: results from the Arroyo de la Cueva deposits, Ronda Peridotite, Southern Spain // Can. Miner. — 2001. — 39. — P. 831—853.
10. Hovorka D., Fejdi P. Garnets of peraluminous granites of the Suchý and Malá Magura Mts. (the Western Carpathians) — their origin and petrological significance // Geol. Zb. Geol. Carpath. — 1983. — 34, No 1. — P. 103—115.
11. Klemm D. Synthesen und Analysen in den Dreiecksdiagrammen FeAsS–CoAsS–NiAsS und FeS₂CoS₂–NiS₂ // Neues Jahrb. Mineral. Abh. — 1965. — 103. — P. 205—255.
12. Král J., Goltzman Y., Petrik I. Rb-Sr whole rock isochron data of granitic rocks from the Strážovské vrchy Mts.: the preliminary report // Geol. Zb. Geol. Carpath. — 1987. — 38. — P. 171—179.
13. Mahel' M. Geological building of the Strážovské vrchy Mts // GÚDŠ. — Bratislava, 1985. — 221 p.
14. Mikuš T., Chovan M. Retgersite from Čierna Lehota (Strážovské vrchy Mts.) // Miner. slovac. — 2007. — 39, No 3. — P. 197—202 (in Slovak).
15. Mikuš T., Pršek J., Chovan M., Makovický E. New type of hydrothermal mineralization in the tatric tectonic unit (Western Carpathians): Ni-Bi-As mineral assemblage in the black shales // Proc. XVIIth Congr. of CBGA (Bratislava, 1—4 Septem., 2002) // Geol. Carpath. — 2002. — Vol. 53, spec. is.
16. Nimis P., Zaykov, Omenetto P. et al. Peculiarities of some mafic–ultramafic- and ultramafic-hosted massive sulfide deposits from the Main Uralian Fault Zone, southern Urals // Ore Geol. Rev. — 2008. — 33. — P. 49—69.
17. Nyström J.O., Wickman F.E. The Ordovician chondrite from Brunflo, central Sweden, II. Secondary minerals // Lithos. — 1991. — 27. — P. 167—185.
18. Parviainen A., Gervilla F., Melgarejo J.C., Johanson B. Low-temperature, platinum-group elements-bearing Ni arsenide assemblage from the Atrévada mine (Catalonian Coastal Ranges, NE Spain) // Neues Jahrb. Mineral. Abh. — 2008. — 185/1. — P. 33—49.
19. Pršek J., Mikuš T., Makovický E., Chovan M. Cuprobismutite, kupčikite, hodrushite and associated sulfosalts from the black shale hosted Ni-Bi-As mineralization at Čierna Lehota, Slovakia // Eur. J. Mineral. — 2005. — 17, No 1. — P. 155—162.
20. Radcliffe D., Berry L.G. The safflorite–loellingite solid solution series // Amer. Miner. — 1968. — 53. — P. 1856—1881.
21. Roseboom E.H. Co-Ni-Fe diarsenides: compositions and cell dimensions // Ibid. — 1963. — 48. — P. 271—299.
22. Vinogradova R.A., Yeremin N.I., Krutov G.A. Cobalt-rich rammelsbergite from the Bou Azzer district, Morocco // Dokl. Akad. Nauk SSSR. — 1972. — 207. — P. 118—120 (in Russian).
23. Yund R.A. The system Ni–As–S: phase relations and mineralogical significance // Amer. J. Sci. — 1962. — 260. — P. 761—782.

Received 29.01.2013

T. Мікуш, М. Хован, О. Пономаренко,
С. Бондаренко, О. Грінченко

ГІДРОТЕРМАЛЬНА НІКЕЛЕВА МІНЕРАЛІЗАЦІЯ ЧОРНИХ СЛАНЦІВ РЕГІОНУ ЧЕРНА ЛЕХОТА (ЗАХІДНІ КАРПАТИ, СЛОВАЧЧИНА)

За допомогою мікрозондового аналізу досліджено нікелеву епігенетичну гідротермальну мінералізацію в палеозойських чорних сланцях, яка, в свою чергу, накладається на сингенетичну пирит–пиротинову. Головним нікелевим рудним мінералом є парарамельсбергіт, який утворює глобули з коломорфними і гроноподібними структурами, а також гіпідіоморфні зерна. Кристалохімічна формула парарамельсбергіту, $(\text{Ni}_{1,00} \times \text{Fe}_{0,03})_{\Sigma 1,03} (\text{As}_{1,84} \text{S}_{0,11})_{\Sigma 1,95}$, свідчить про обмежені заміщення в катіонній частині та істотні заміщення аніона As на S. Поширений парагенезис Ni–As–Fe–S представлений переважно льолінгітом, герсдорфітом і арсенопиритом. Варіації хімічного складу та особливості структур згаданих мінералів вказують на швидкі температурні зміни в середовищі мінералоутворення.

Ключові слова: Ni, Fe діарсеніди, парарамельсбергіт, мінералогія, чорні сланці, Словаччина.

T. Микущ, М. Хован, А. Пономаренко,
С. Бондаренко, А. Гринченко

ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ НИКЕЛЕВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ РЕГИОНА ЧЕРНА ЛЕХОТА (ЗАПАДНЫЕ КАРПАТЫ, СЛОВАКИЯ)

С помощью микрозондового анализа изучена никелевая эпигенетическая гидротермальная минерализация в палеозойских черных сланцах, которая формируется вслед за сингенетической пирит–пирротиновой. Главным никелевым рудным минералом является парарамельсбергит, представленный глобулами с коломорфными и гроздеподобными структурами, а также гипидиоморфными зернами. Кристаллохимическая формула парарамельсбергита, $(\text{Ni}_{1,00} \text{Fe}_{0,03})_{\Sigma 1,03} \times (\text{As}_{1,84} \text{S}_{0,11})_{\Sigma 1,95}$, свидетельствует об ограниченных замещениях в катионной части и существенных замещениях аниона As на S. Распространенный парагенезис Ni–As–Fe–S представлен преимущественно леллингитом, герсдорфитом и арсенопиритом. Вариации химического состава и особенности структур упомянутых минералов указывают на быстрые температурные изменения в среде минералообразования.

Ключевые слова: Ni, Fe диарсениды, парарамельсбергит, минералогия, черные сланцы, Словакия.

УДК 546.26:535.375.54

В.И. Силаев, В.П. Лютоев, В.А. Петровский, А.Ф. Хазов

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН
167982, г. Сыктывкар, Россия, ул. Первомайская, 54
E-mail: Silaev@geo.komisc.ru

ОПЫТ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИРОДНЫХ УГЛЕРОДИСТЫХ ВЕЩЕСТВ И НЕКОТОРЫХ ИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ МЕТОДОМ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Методом рамановской спектроскопии изучена коллекция образцов современных растений и животных, современных и ископаемых смол, неметаморфизованного органического вещества в осадочных породах, метаморфизованного углеродистого вещества в горных породах и золото-сульфидных рудах, битумов от асфальтов до высших антраксолитов, бурого угля, сажи, графита, алмазов и некоторых синтетических продуктов. Полученные результаты подтверждают мнение о спектроскопии комбинационного рассеяния как о высокоинформативном, а иногда и уникальном методе, эффективность которого практически не зависит от концентрации и степени дисперсности углеродистого материала в объектах исследования. По характеру рамановских спектров изученные вещества четко разделяют на три группы: 1) первичные и мало измененные органические вещества, характеризующиеся спектрами люминесценции с незначительным проявлением рамановских линий; 2) некристаллические продукты карбонизации первичных органических соединений, которым соответствуют спектры с двумя уширенными рамановскими линиями первого порядка (D , G) и несколькими линиями второго порядка при незначительно проявленной люминесценции; 3) кристаллические углеродистые вещества, каждому из которых в рамановских спектрах соответствуют интенсивные и очень узкие линии, положение и параметры которых стабильны. Спектроскопические характеристики некристаллических веществ направленно и практически непрерывно изменяются, отражая результаты прогрессирующего разложения и карбонизации первичного органического вещества. С переходом к кристаллическим веществам происходит скачкообразное изменение рамановских спектров. Значительный масштаб и непрерывность изменчивости раманспектроскопических свойств в ходе метаморфизации органического материала в некристаллическое углеродистое вещество создает прекрасные предпосылки для оценки термодинамических и геологических условий породо- и рудообразования.

Ключевые слова: углеродистые вещества, рамановские спектры, люминесценция, метаморфизация.

Введение. Углеродистые вещества представляют собой беспрецедентный по потенциальной информативности объект исследований. Во-первых, вследствие космогеологической распространенности — от метеоритов и земной мантии [7, 14, 16] до эндогенных, метаморфических и седиментогенных производных в земной коре [1, 3, 8, 11, 12, 21–24, 27, 29, 35], а во-вторых, необычайного многообразия аллотропных (карбид, графит, алмаз, графен, фуллерены, астралены, нанотрубки), полиморфных (алмаз, лонсдейлит) и политипных ($3C$, $2H$, $3H$, $4H$, $6H$ и др.) модификаций [15]. При

этом углеродистые вещества весьма сложны для минералого-геохимического изучения, т. к. преимущественно некристаллически и требуют особых методов и приемов исследования. Одним из таких методов, эффективным, по крайней мере, для конденсированных углеродистых веществ, служит рамановская спектроскопия, весьма чувствительная именно к ковалентным химическим связям "углерод–углерод" [33].

Объекты и метод исследования. Изучена специально подобранная коллекция, охватывающая органические и углеродистые вещества в диапазоне от современной растительной и животной материи до графита, алмазов и их синтетических аналогов. В ходе исследова-

© В.И. СИЛАЕВ, В.П. ЛЮТОЕВ,
В.А. ПЕТРОВСКИЙ, А.Ф. ХАЗОВ, 2013

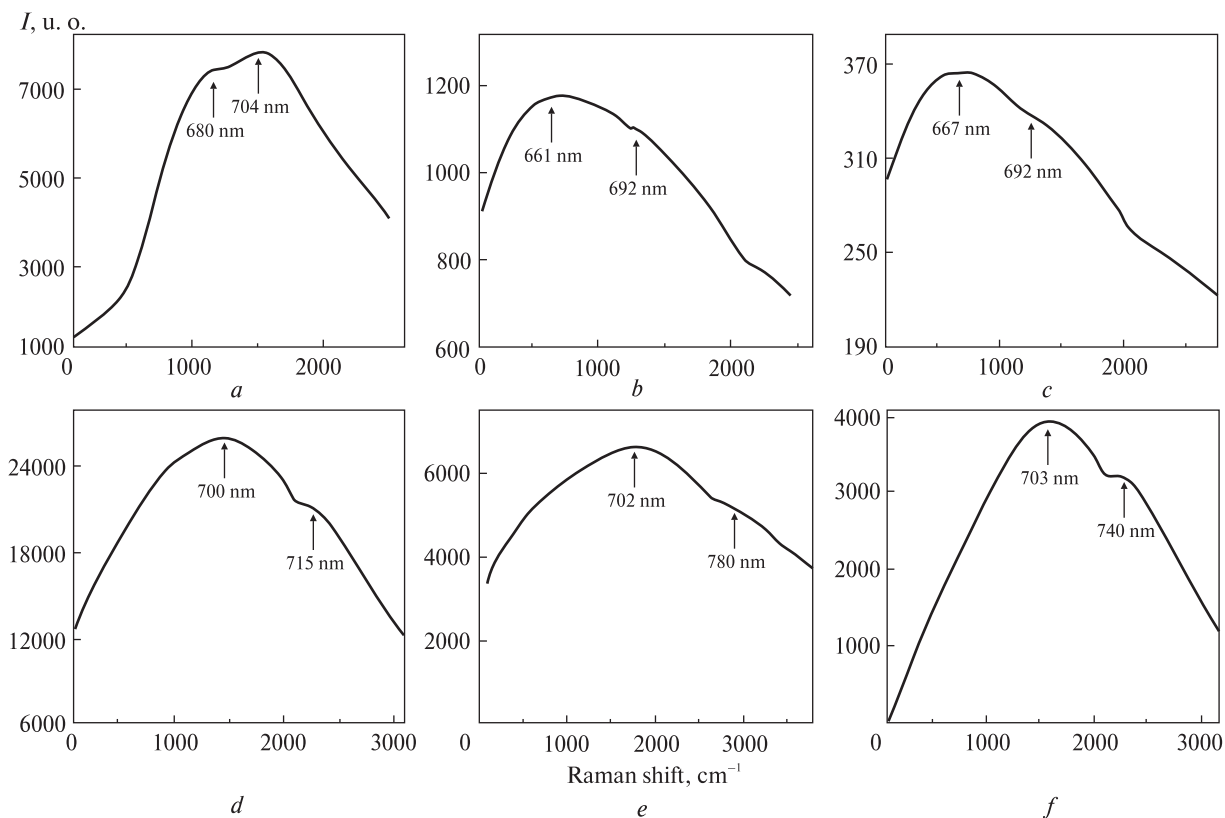


Рис. 1. Спектры люминесценции современной травы (а), мяса (b), рыбы (с), мумие (d), неметаморфизованного органического вещества в бактериолитах (e) и сапропелитах (f) в шкале рамановского сдвига

Fig. 1. The luminescence spectra of present grass (a), meat (b), fish (c), shilajit (d), unmetamorphosed organic substance in bacteriolite (e), sapropelite (f) in the Raman shift scale

ний авторы кроме собственных использовали также образцы, любезно представленные Ю.С. Ананьевым (черные сланцы и золото-сульфидно-углеродистые руды Западной Калбы, Северо-Восточный Казахстан), А.И. Антошкиной (уральские палеозойские бактериолиты), М.А. Богдасаровым (современные и ископаемые смолы), Е.А. Голубевым (карельский шунгит), И.И. Голубевой (таймырский графит), В.П. Филоненко (якутиты), В.О. Ильченко (новоземельский антракосолит), Дж.Т. Нилсоном (фитофульгуриты), А.Ю. Лысюком (петрофульгуриты), О.В. Ковалевой-Мартиросьян (битумы и сажи), Н.Н. Мартыновой (графит), О.П. Процко (буроугольные породы и угли), Л.Я. Рыбальченко (алмазоносные ксенофиззиты), В.Д. Цоем (графит из Тасказганского месторождения, Западный Узбекистан).

Все выбранные для исследований образцы сушили и растирали в агатовой ступке до состояния пудры. Спектры комбинационного рассеяния регистрировали на спектрометре *LabRam HR 800 (Horiba)*, возбуждение осуществлялось He-Ne лазером 632,8 нм, спек-

тральная ширина щели составляла 2 см⁻¹. В некоторых случаях были применены фильтры для ослабления интенсивности излучения. Для рамановских линий определены частота (см⁻¹), интенсивность (отн. ед.) и полуширина ($\Delta\nu_{1/2}$, см⁻¹). Многие спектры сопровождались лазерной люминесценцией, часто маскирующей эффект комбинационного рассеяния, поэтому для максимумов полос свечения была вычислена длина волн (нм), попадающих в область стоксовского рассеяния. Всего было исследовано 55 образцов.

Результаты и обсуждение. По происхождению, конституции и характеру спектров люминесценции и комбинационного рассеяния изученные органические и углеродистые вещества могут быть разделены на девять групп, различающихся по происхождению (природные и синтетические), способу образования (биогенные, небиогенные, атмосферогенные), степени изменения (карбонизация, полимеризация), геологической обстановке нахождения, агрегатному состоянию (некристаллические, кристаллические): 1 — современные

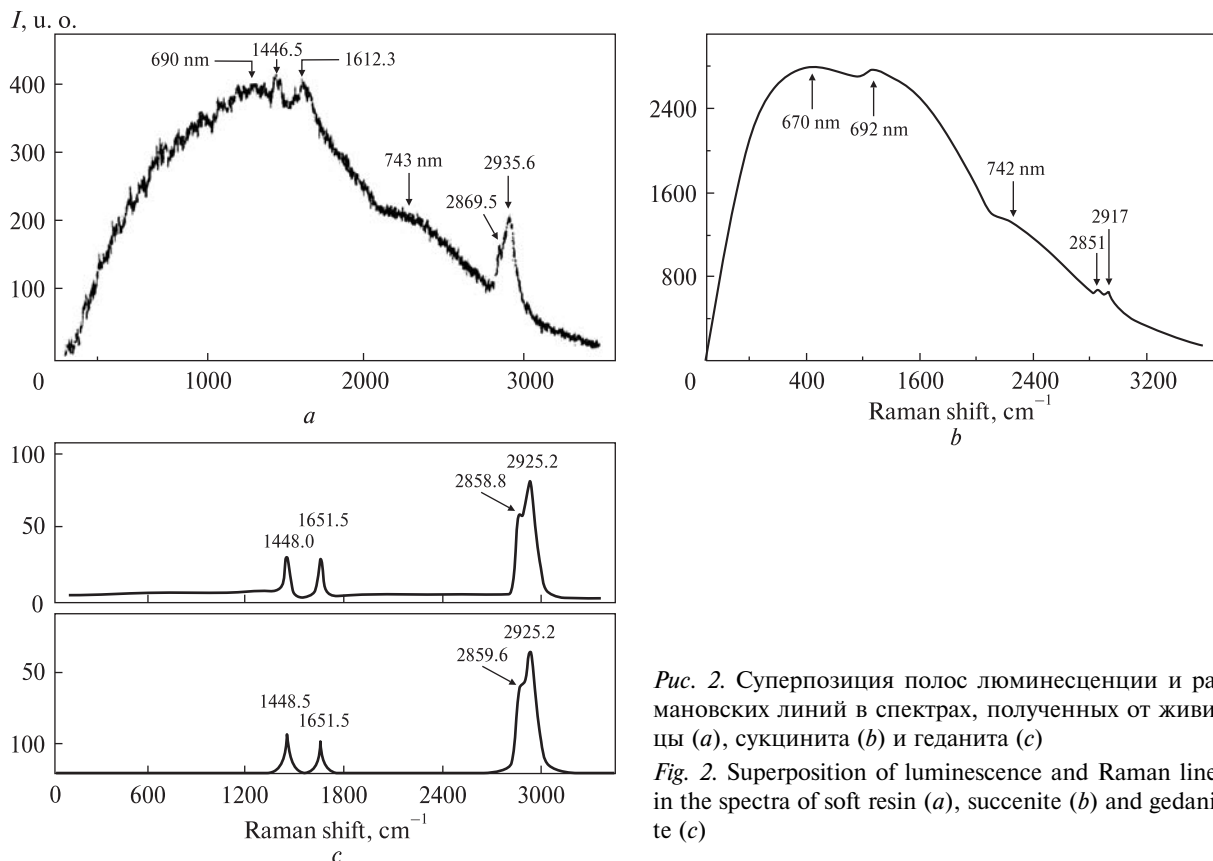


Рис. 2. Суперпозиция полос люминесценции и рамановских линий в спектрах, полученных от живицы (а), сукцинита (b) и геданита (c)

Fig. 2. Superposition of luminescence and Raman lines in the spectra of soft resin (a), succinite (b) and gedanite (c)

растения и животные, нелитифицированные продукты жизнедеятельности (мумие), незначительно измененное органическое вещество в палеозойских бактериолитах; 2 — современные (живица) и ископаемые (сукциниты, геданиты) смолы; 3 — углистые породы, бурые угли и сажи; 4 — битумы; 5 — фульгуриты; 6 — углеродизированные алмазонасные ксенотуффзиты, углеродистые сланцы и золото-сульфидно-углеродистые руды; 7 — графиты; 8 — алмазы; 9 — синтетические аналоги графита и алмазов.

1. *Современные растения и животные, мумие, органическое вещество в бактериолитах.* В спектрах неизмененного органического вещества проявляется только интенсивная люминесценция в интервале от 640 до 815 нм с плохо выраженными максимумами при полном отсутствии рамановских линий (рис. 1). Это вполне соответствует хорошо известной картине лазерного возбуждения таких веществ с той лишь разницей, что мы использовали красный лазер и, соответственно, получили люминесценцию не в синей, а в красной области. Привлекает внимание, что для растительного и животного вещества положения

регистрируемых максимумов заметно различаются при совпадении диапазонов люминесценции. В спектрах первичного вещества животного происхождения максимумы люминесценции относительно таковых в спектрах растений, мумие и бактериолитов сдвинуты на 15–20 нм в коротковолновую область. Как известно, происхождение углеродистого вещества в мумие трактуется как животное [36], однако в нашем случае, судя по спектру люминесценции, можно говорить скорее о его растительном происхождении.

2. *Живица, сукциниты, геданиты.* Смолы по спектрам люминесценции и комбинационного рассеяния могут быть уверенно разделены на две подгруппы (рис. 2), соответствующие разной степени сохранности органомолекулярного строения [5]. Первую из этих подгрупп образуют живица и относительно мало измененные ископаемые смолы — сукциниты, в которых в основном сохраняются моноклинические ароматические структуры, карбонильные группы и т. п. В спектрах, полученных от таких веществ, регистрируется сильная люминесценция, на фоне которой незначительно проявляются малоинтенсивные и диффуз-

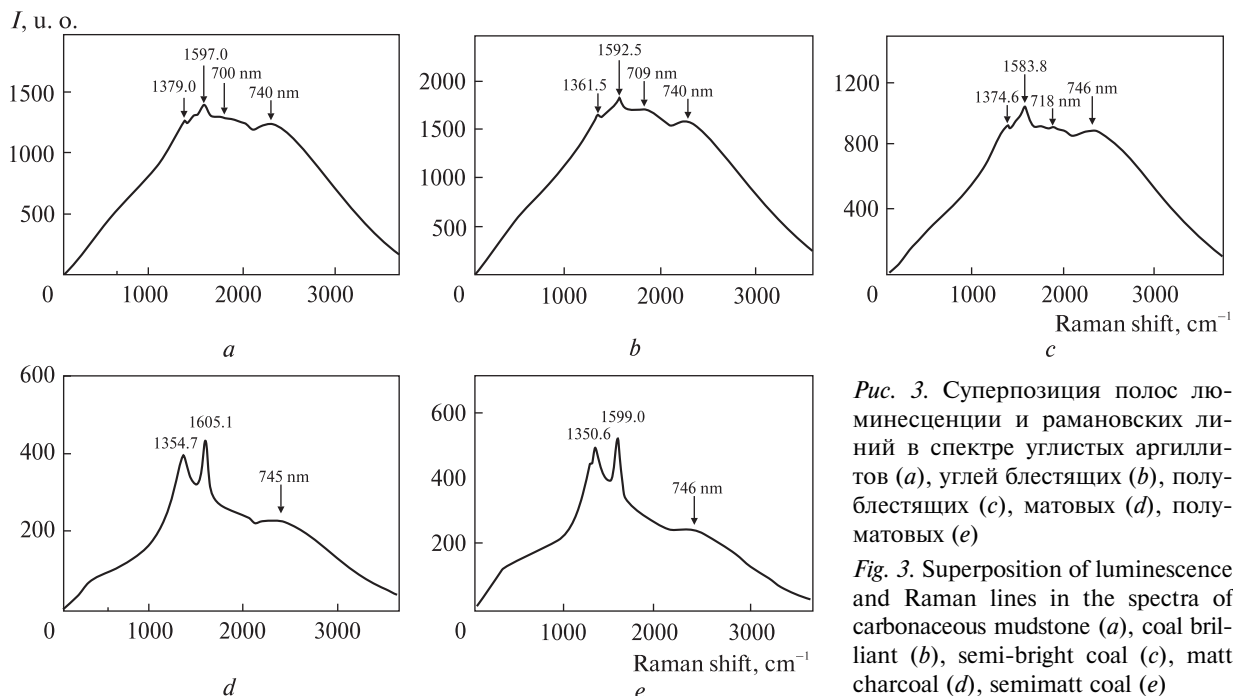


Рис. 3. Суперпозиция полос люминесценции и рамановских линий в спектре углистых аргиллитов (а), углей блестящих (b), полублестящих (с), матовых (d), полуматовых (e)

Fig. 3. Superposition of luminescence and Raman lines in the spectra of carbonaceous mudstone (a), coal brilliant (b), semi-bright coal (c), matt charcoal (d), semimatt coal (e)

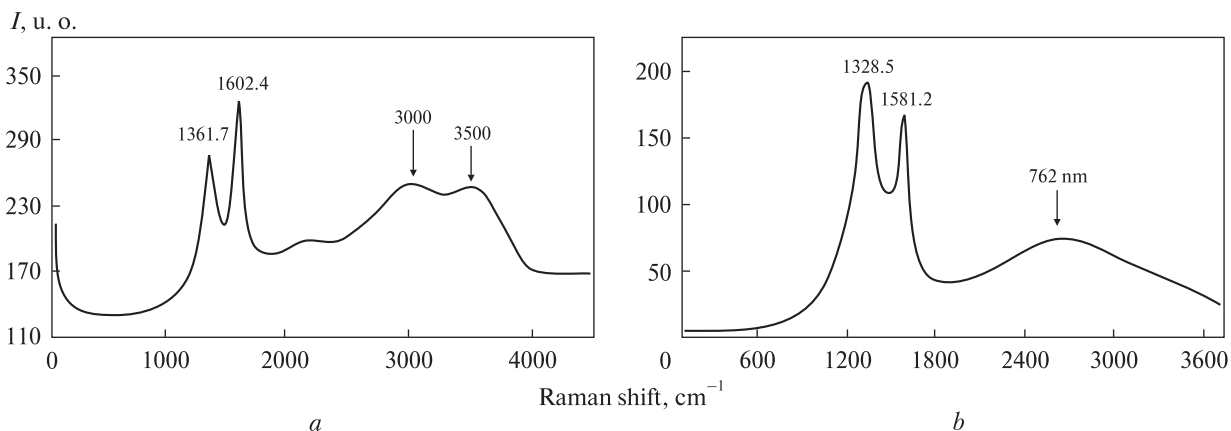


Рис. 4. Суперпозиция полос люминесценции и рамановских линий в спектрах термической (а) и промышленной (b) сажи в координатах величины рамановского сдвига

Fig. 4. Superposition of luminescence and Raman lines in the spectra of thermal (a) and industrial carbon blacks (b)

ные рамановские линии при 1447, 1612 cm^{-1} (рассеяние на ароматических кольцах и сопряженных с ними С=О-связях в дикарбоновых кислотах), и более четкие и сильные линии в области 2800–3000 cm^{-1} (рассеяние на С–Н-связях). Ко второй подгруппе относятся геданиты, в спектрах которых люминесценция почти не обнаруживается, но зато проявляются довольно интенсивные и суженные ($\Delta\nu_{1/2} = 35\text{--}90 \text{ cm}^{-1}$) рамановские линии, обусловленные рассеянием на ароматических кольцах (1448 cm^{-1}) и С=О-связях (1651 cm^{-1}). При этом линии при 2859, 2925 cm^{-1} , соответствующие С–Н-связям, по сравнению с ана-

логичными линиями в спектрах сукцинитов значительно усиливаются.

3. Углистые породы, бурые угли и сажи. Исследованы образцы бурого углей пород и бурых углей из Неченского месторождения [30]. По характеру рамановских спектров они тоже делятся на две подгруппы (рис. 3). В первую подгруппу входят углистые аргиллиты и угли полублестящие и блестящие, характеризующиеся в спектрах превалированием люминесценции. Диапазон свечения охватывает 650–810 нм, плохо выраженные максимумы приходятся на 700–720 и 740–750 нм. На фоне полосы люминесценции выявляются диффуз-

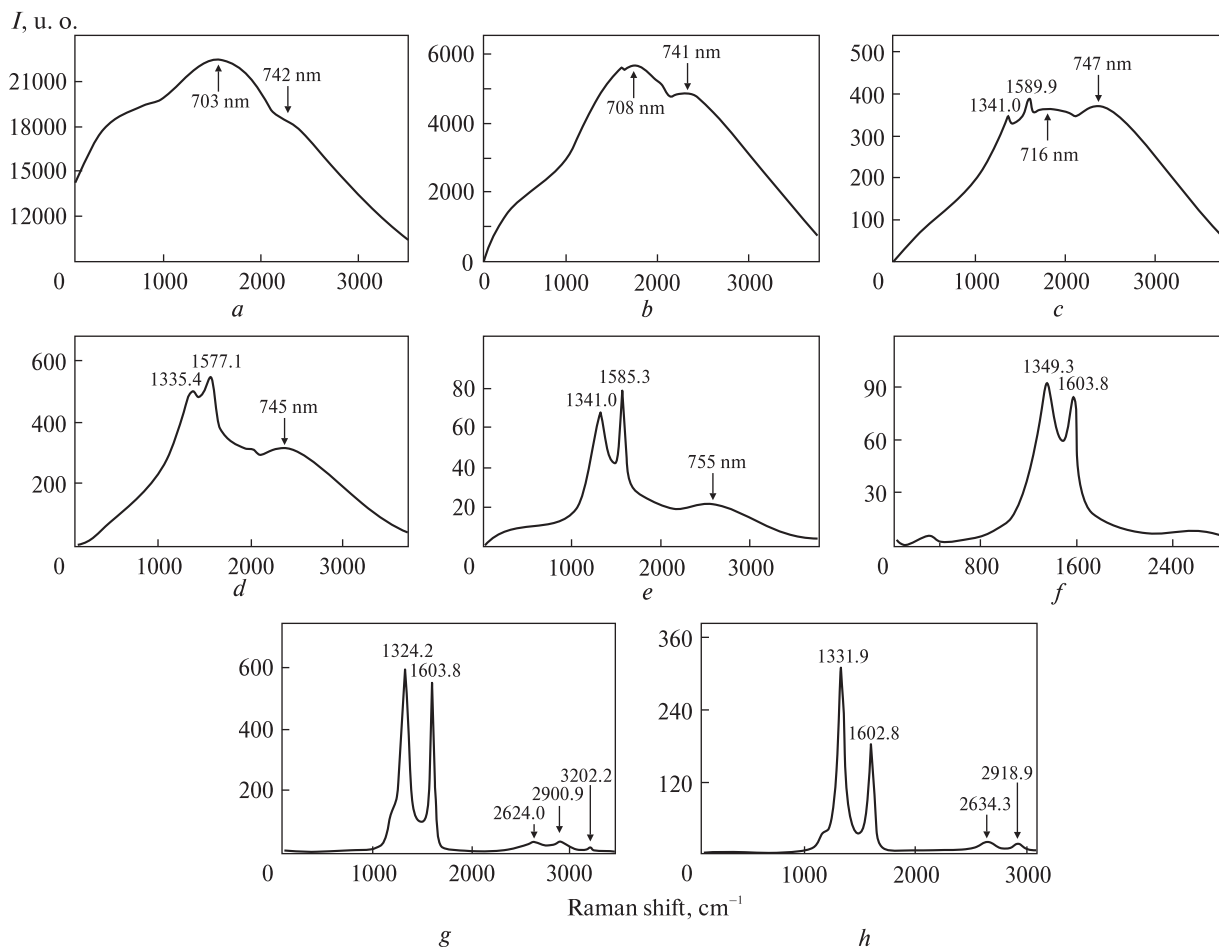


Рис. 5. Спектры люминесценции и комбинационного рассеяния в веществе озокерита (*a*), асфальтов (*b*, *c*), битума в копролите (*d*), асфальтита (*e*), антраксолитов о. Вайгач (*f*) и архипелага Новая Земля (*g*), карельского шунгита (*h*)

Fig. 5. Luminescence and Raman lines in the spectra of ozocerite (*a*), asphalts (*b*, *c*), a bitumen is in koproolith (*d*), pyrobitumen (*e*), anthracolites from Vaygach island (*f*) and New Earth archipelago (*g*), Karelia shungite (*h*)

ные и малоинтенсивные рамановские линии с максимумами при 1350–1380 и 1584–1605 cm^{-1} . По положению в спектре эти линии могут быть определены [34] как линии, соответственно, D (A_{1g} -мода колебаний атомов углерода) и G (E_{2g} -мода) в рамановских спектрах полимеризованных углеродистых веществ, например сажа, керогена или миграционных твердых битумов. Ко второй подгруппе отнесены образцы матовых и полуматовых углей, которым соответствуют спектры со значительным преобладанием комбинационного рассеяния над люминесценцией. Диапазон последней примерно соответствует указанному выше интервалу люминесценции образцов первой подгруппы, но из максимумов проявился только длинноволновый. По положению линий D и G , отношению значений интенсивности D/G углеродистое вещество в матовых и полума-

товых бурых углях сопоставимо с керогеном. При этом оно характеризуется большей уширенностью линий ($\Delta\nu_{1/2} = 120\text{--}155 \text{ cm}^{-1}$). По критерию Б. Вopenки [53] размер частиц, обеспечивающих в исследуемых углях рамановское рассеяние, может быть оценен в 15–40 Å.

В целом, спектры люминесценции и комбинационного рассеяния в проанализированных бурогольных породах и углях не коррелируют ни с содержанием углеродистого вещества, ни с традиционным подразделением бурых углей на матовые, полуматовые, полублестящие, блестящие. По углетрографическим данным, полученным О.П. Процко, в составе образцов второй подгруппы помимо структурного органического вещества присутствует бесструктурное сажистоподобное углеродистое вещество, появление которого трак-

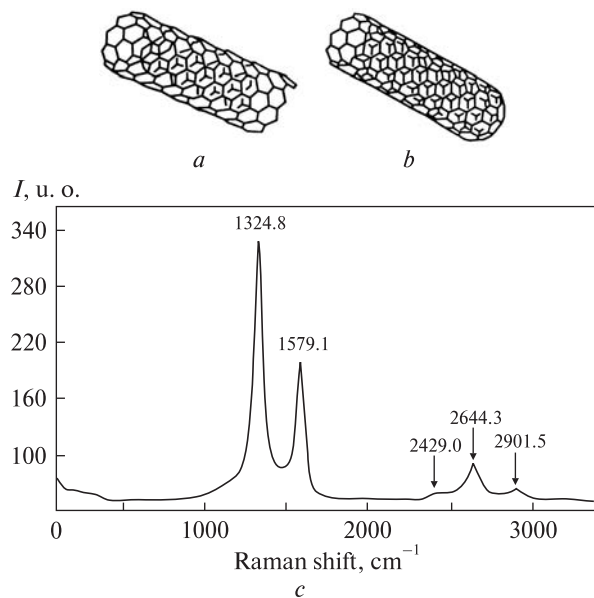


Рис. 6. Открытая (а) и закрытая с одной стороны (б) графеновые нанотрубки и полученный от их смеси рамановский спектр (с)

Fig. 6. Open (a) and closed on one side (b) graphene nanotubes and their Raman spectra (c)

туется специалистами-угольщиками как результат подземного горения углей. Очевидно, именно этот компонент, остающийся для углелепетрографов трудно постижимым предметом исследования, и отвечает за преобразование люминесцентного типа спектра в спектр комбинационного рассеяния. Следовательно, применение рамановской спектроскопии к объектам такого рода открывает для специалистов-угольщиков принципиально новый канал информации.

Подтверждением справедливости сделанного выше вывода о причине варьирования рамановских спектров, полученных от бурых углей, служат результаты исследования непосредственно саж промышленного и термического происхождения. В спектрах, полученных от таких саж, резко преобладают рамановские линии (рис. 4). Судя по параметрам этих линий, углеродистое вещество в сажах характеризуется размером рассеивающих частиц в пределах 15–30 Å. Между сажами в зависимости от происхождения обнаруживаются и некоторые различия. Так, в спектре от образца термической сажи на фоне малоинтенсивной полосы красной люминесценции проявляются две дополнительные диффузные рамановские линии с максимумами примерно при 3000 и 3500 cm^{-1} , которые можно приписать

комбинационному рассеянию света на водных группах.

4. *Битумы.* Подразделяются на низшие — озокериты и асфальты, средние — асфальтиты и низшие кериты и высшие — высшие кериты, антраксолиты и шунгиты. Для низших битумов характерны спектры люминесценции в диапазоне 650–815 нм с нечетко выраженными максимумами при 665–710 и 800–815 нм (рис. 5). Рамановские линии в этих спектрах либо не проявляются, либо едва заметны при 1341 и 1590 cm^{-1} как линии первого порядка — соответственно, *D* и *G*, характеристичные для некристаллического полимеризованного углеродистого вещества. Средним битумам соответствуют смешанные спектры с проявлением на фоне полос люминесценции уширенных ($\Delta\nu_{1/2} = 250\text{--}310$ (*D*), 80–245 (*G*)), но при этом довольно интенсивных рамановских линий. Размер рассеивающих частиц углеродистого вещества в исследованных образцах оценивается в 40–50 Å. Спектры, отвечающие высшим битумам, состоят только из сильных рамановских линий первого порядка и гораздо менее интенсивных линий второго порядка в диапазоне 2500–3300 cm^{-1} . Размер рассеивающих частиц углеродистого вещества колеблется от 10–15 Å в образце карельского шунгита до 20–25 — образцах антраксолитов. Кроме того, для линий первого порядка выявляется тенденция уменьшения ширины в направлении от вайгачского антраксолита к карельскому шунгиту и далее к новоземельскому антраксолиту. Весьма вероятно, что именно в такой последовательности и возрастает степень карбонизации и полимеризации углеродистого вещества.

Значительный интерес представляет сопоставление по рамановским спектрам битумов и некоторых относительно недавно открытых аллотропных модификаций углерода, например графеновых нанотрубок, считающихся в настоящее время очень перспективным футуристическим материалом [6, 13]. Спектр, полученный нами от одного из образцов нанотрубок, синтезированных в Саратовском государственном университете, состоит только из интенсивных и относительно узких линий первого и второго порядков (рис. 6). В целом он соответствует рамановским спектрам, полученным от высших битумов, особенно карельского шунгита, т. е. соответствует некристаллическому углеродистому веществу.

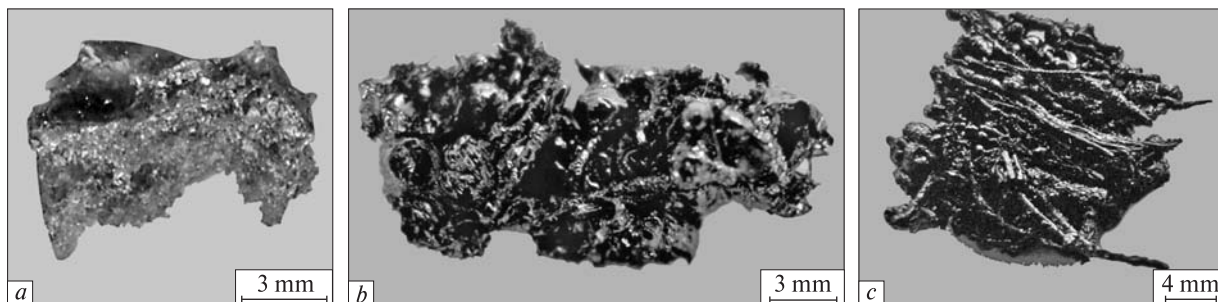


Рис. 7. Внешний вид и текстура петро- (a) и фито- (b, c) фульгуритов (по А.Ю. Лысюку)

Fig. 7. External appearance and texture of petro- (a) and phyto- (b, c) fulgurites (after A.Yu. Lysyuk)

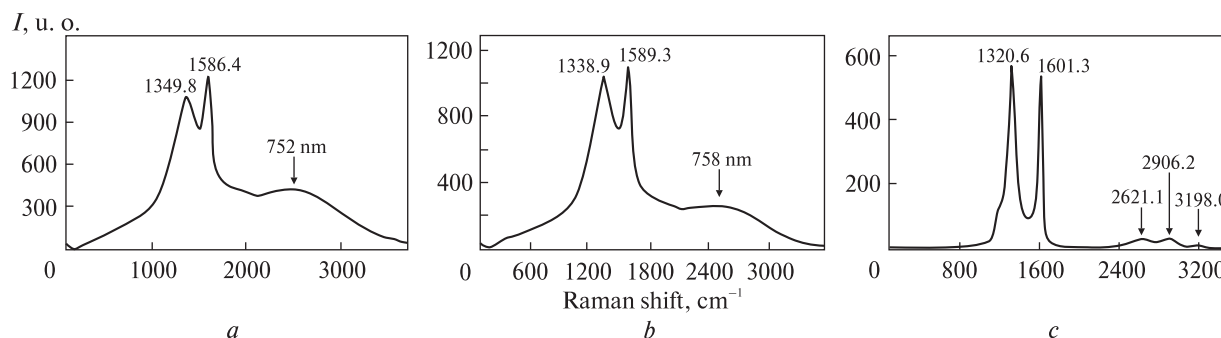


Рис. 8. Спектры люминесценции и комбинационного рассеяния в норвежских фульгуритах (a, b) и мексиканском петрофульгурите (c)

Fig. 8. Luminescence and Raman lines in the spectra of Norwegian fulgurites (a, b) and Mexican petrofulgurite (c)

5. Фульгуриты представляют собой сравнительно малоизученные стекло-минерально-углеродистые образования атмоэлектрогенного происхождения [17–20], возникающие в результате воздействия электрической молнии на углеродистые каменные горные породы — петрофульгуриты, рыхлые осадки — кластофульгуриты и растительность — фитофульгуриты (рис. 7). В рамановских спектрах, полученных от фульгуритов, доминируют уширенные линии *D* и *G* (рис. 8), что сближает фульгуриты со средними и высшими битумами. При этом наблюдаются значительные различия между исследованными образцами.

В спектрах норвежских фитофульгуритов наряду с рамановскими линиями имеется незначительная по интенсивности полоса люминесценции с максимумом при 750–760 нм. Линии характеризуются большим уширением ($\Delta\nu_{1/2} = 311\text{--}352\text{ см}^{-1}$ (*D*) и $111\text{--}113$ (*G*)). Размер частиц рассеивающего углеродистого вещества оценивается в 20–30 Å. По всем этим параметрам норвежский фитофульгурит вполне сопоставим с российским, детально изученным А.Ю. Лысюком [20]. Спектр, характеризующий мексиканский петрофульгурит,

образован только рамановскими линиями, причем как первого, так и второго порядка; степень уширения линий заметно меньше ($\Delta\nu_{1/2} = 100\text{ см}^{-1}$ (*D*) и 46 (*G*)). Размер рассеивающих частиц углеродистого вещества оценен нами в 25–30 Å.

В целом, можно сделать вывод о том, что норвежские фульгуриты по свойствам углеродистого вещества наиболее близки к асфальтиту, а мексиканский образец петрофульгурита сходен с более совершенными по молекулярному строению высшими битумами — шунгитом и антраксолитом.

6. Углеродизированные ксенотуффзиты, углеродистые сланцы и золото-сульфидно-углеродистые руды. Примером разнообразия вариантов участия углеродистого вещества в процессах пороодо- и рудообразования могут служить уральские углеродизированные алмазоносные ксенотуффзиты [9, 27, 28], а также казахстанские черные сланцы и золото-сульфидно-углеродистые руды [2], в которых валовое содержание некарбонатного углерода колеблется от 0,5 до 6,5 мас. % (рис. 9).

Рамановский спектр углеродистого вещества в ксенотуффзитах определяется интен-

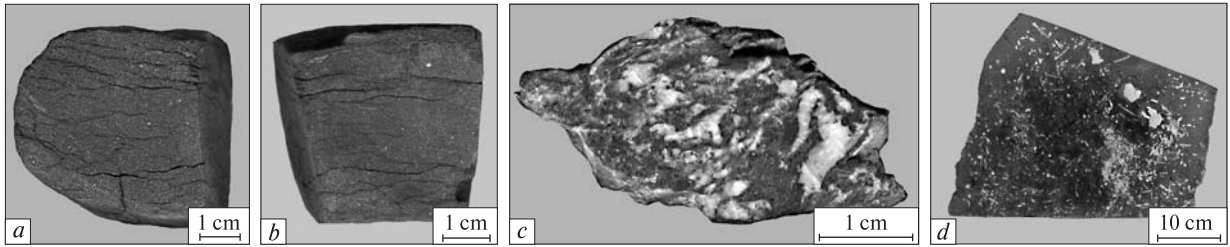


Рис. 9. Углеродизированные алмазоносные ксенотуффизиты (a, b), черные сланцы (c) и золото-сульфидно-углеродистые руды (d)

Fig. 9. Carbonaceous diamond-bearing xenotuffisites (a, b), black slates (c) and gold-sulfide-carbon ores (d)

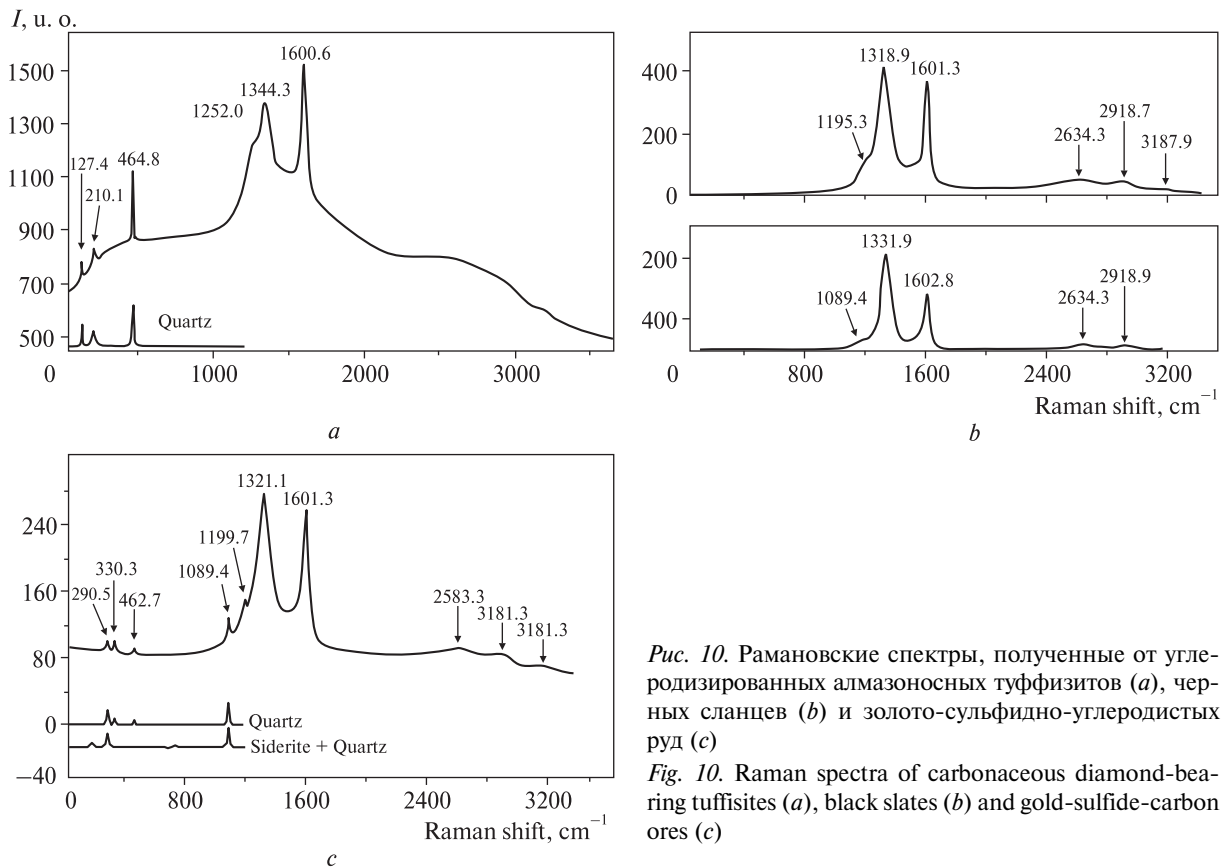


Рис. 10. Рамановские спектры, полученные от углеродизированных алмазоносных туффизитов (a), черных сланцев (b) и золото-сульфидно-углеродистых руд (c)

Fig. 10. Raman spectra of carbonaceous diamond-bearing tuffisites (a), black slates (b) and gold-sulfide-carbon ores (c)

сивными и умеренно уширенными ($\Delta\nu_{1/2} = 60-109 \text{ cm}^{-1}$) линиями *D* и *G*, соответственно, при 1344 и 1601 cm^{-1} (рис. 10, a). По интенсивности заметно преобладает линия *G* ($D/G = 0,65-0,68$). Размер частиц рассеивающего углеродистого вещества оценивается в 50–55 Å. Кроме линий, соответствующих углеродистому веществу, в рассматриваемом спектре имеются дополнительные линии, указывающие на обилие кварца, что соответствует минеральному составу проанализированной горной породы.

В спектрах черных сланцев из Западной Калбы (рис. 10, b) наблюдаются линии при 1319–

1321 и 1601–1602 cm^{-1} ($\Delta\nu_{1/2} = 44-94 \text{ cm}^{-1}$), но соотношение интенсивностей обратное — превалирует линия *D* ($D/G = 1,85$). В дополнение к линиям первого порядка в этих спектрах присутствуют линии второго порядка, приходящиеся на область 2500–3200 cm^{-1} . Спектры от углеродистого вещества в золото-сульфидно-углеродистых рудах похожи на полученные от черных сланцев, но линии в них имеют несколько меньшую интенсивность при той же степени уширения ($\Delta\nu_{1/2} = 42-91 \text{ cm}^{-1}$). Размер рассеивающих частиц в углеродистом веществе черных сланцев и руд оценивается в 20–25 Å. Дополнительные линии в рассмат-

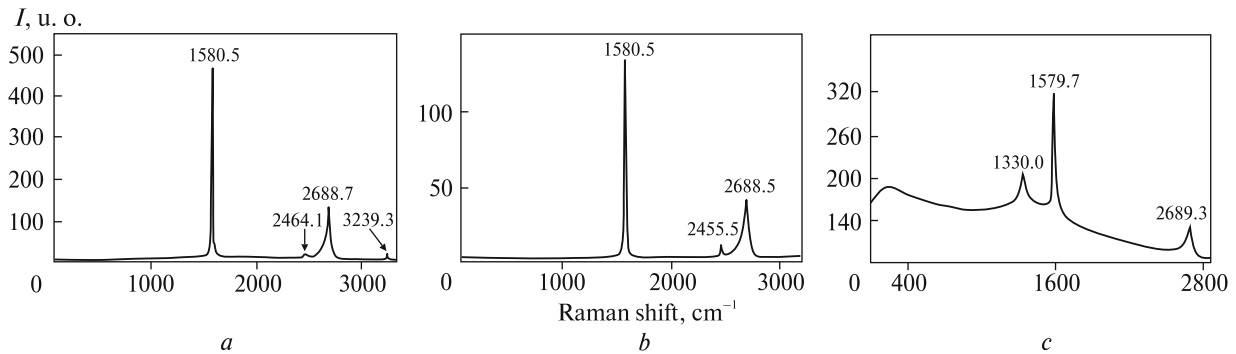


Рис. 11. Рамановские спектры графита из карбонатных метасоматитов (а), апогаббровых метасоматитов (b) и из таймырских кристаллических сланцев (с)

Fig. 11. Raman spectra of graphite from carbonate metasomatite (a); apogabbro metasomatite (b); Taymyr shales (c)

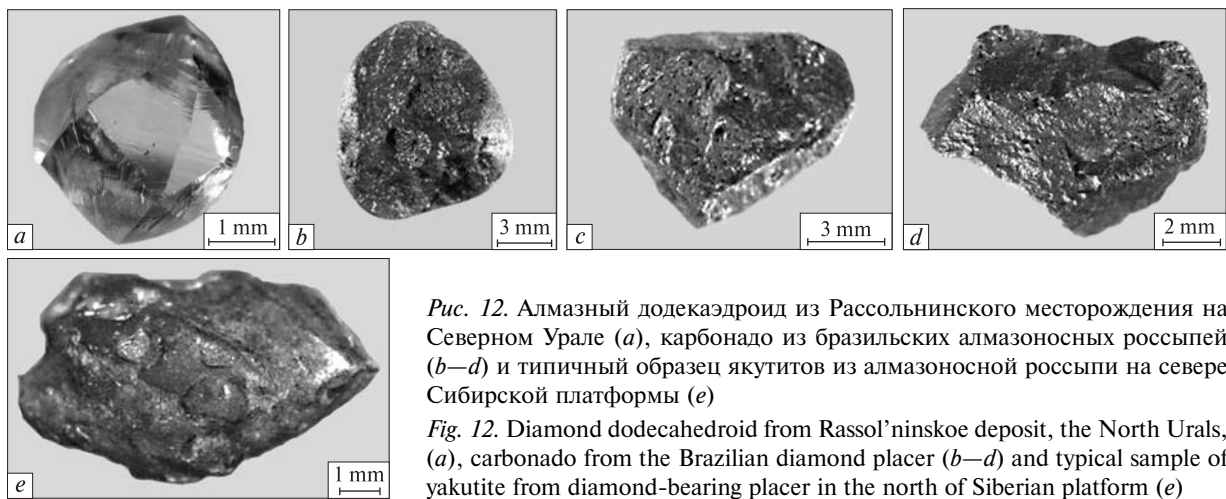


Рис. 12. Алмазный додекаэдр из Рассольнинского месторождения на Северном Урале (а), карбонадо из бразильских алмазных россыпей (b–d) и типичный образец якутитов из алмазносной россыпи на севере Сибирской платформы (е)

Fig. 12. Diamond dodecahedron from Rassol'ninskoe deposit, the North Urals, (a), carbonado from the Brazilian diamond placer (b–d) and typical sample of yakutite from diamond-bearing placer in the north of Siberian platform (e)

риваемых спектрах обусловлены кварцем и сидеритом, присутствие которых подтверждено данными рентгенофазового анализа.

В целом, охарактеризованные рамановскими спектрами углеродистые вещества в ксеноуфизитах, черных сланцах и золото-сульфидно-углеродистых рудах подобны и могут быть уверенно отнесены к высшим битумам. Последнее говорит о значительной степени метаморфизации этих веществ, явно большей, чем степень, достижимая в условиях пассивного ката-метагенетического преобразования осадочных пород.

7. Графиты. Нами исследованы диагностированные с помощью рентгеноструктурного метода образцы графита из магниезильных аподоломитовых метасоматитов Тюхтерекского проявления, апобазитовых цеолит-углеродистых метасоматитов Тасказганского месторождения и таймырских сланцев. Во всех случаях мы получили рамановские спектры, характерные для кристаллического вещества и

состоящие из интенсивной узкой ($\Delta\nu_{1/2} = 13\text{--}20\text{ см}^{-1}$) линии первого порядка при $1580\text{--}1581\text{ см}^{-1}$ и серии гораздо менее интенсивных линий второго порядка в диапазоне $2450\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ (рис. 11). Кроме того, в спектре таймырского графита проявилась малоинтенсивная и уширенная линия при 1329 см^{-1} , которую можно объяснить наличием примеси ультрадисперсного ("наноструктурного") разупорядоченного графитоида — так называемого *disordered graphites* [47, 52]. Как известно, в рамановских спектрах, полученных от такого материала, к фундаментальной линии кристаллического графита прибавляется еще одна, обычно малоинтенсивная и уширенная линия около 1330 см^{-1} , обусловленная K-фононными колебаниями атомов углерода с модой A_{1g} в аморфизованном квазиграфитовом веществе.

Следует подчеркнуть, что рамановские спектры настоящего графита принципиально отличаются от спектров рассмотренных выше некристаллических углеродистых веществ,

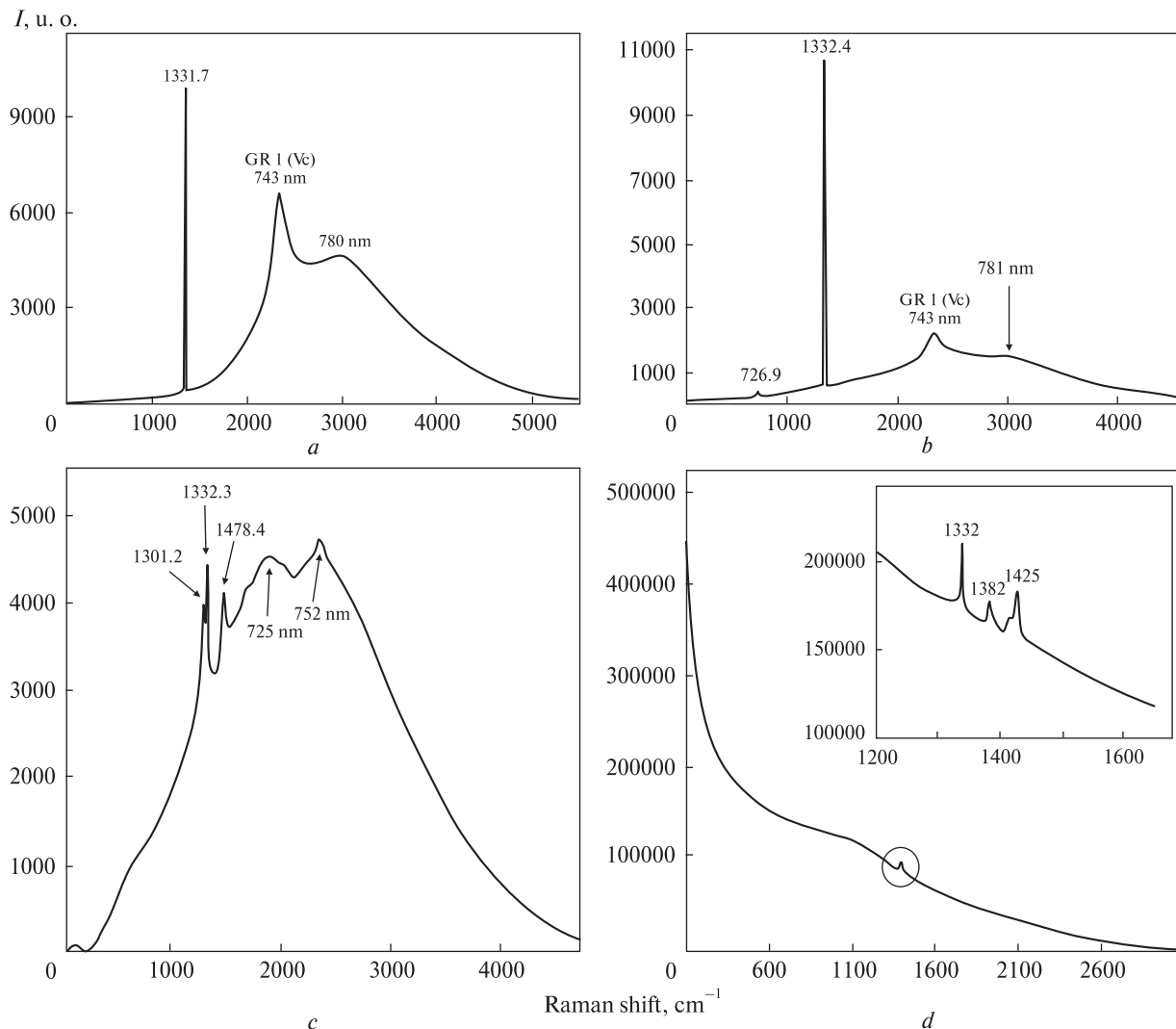


Рис. 13. Спектры люминесценции и комбинационного рассеяния в монокристаллических алмазах Урала (а) и Бразилии (b), бразильских карбонадо (c) и якутитах (d)

Fig. 13. Luminescence and Raman lines in the spectra of monocrystal diamond of the Urals (a) and Brazilia (b), Brazilian carbonado (c) and yakutites (d)

иногда ошибочно отождествляемых с графитом. Это отличие состоит в том, что в спектре комбинационного рассеяния света в графите доминирует одиночная интенсивная и узкая линия первого порядка при $1580\text{--}1581\text{ см}^{-1}$, ширина которой не превышает $10\text{--}20\text{ см}^{-1}$. Для линии при 1360 см^{-1} в условиях достаточно совершенной кристаллической решетки вероятность обнуления волнового фонов становится очень малой и поэтому мода A_{1g} колебаний атомов углерода оказывается запрещенной. Лишь с появлением в кристаллической структуре графита дефектных участков (изгибы слоев, микроблочность, аморфизация по типу стекла), на которых размываются электронные уровни (случай графита из тай-

мырских кристаллических сланцев), упомянутая выше мода K -фононных колебаний и, соответственно, линия при 1360 см^{-1} начинают проявляться пропорционально степени нарушения кристаллической структуры графита. Таким образом, только рамановский спектр с единственной узкой и интенсивной линией первого порядка при 1580 см^{-1} служит признаком достаточно совершенного кристаллического состояния углеродистого вещества, а, следовательно, и графита как такового.

8. Алмазы. Исследованы алмазы I разновидности из туффизитового месторождения на Среднем Урале, I и X (карбонадо) разновидности из Восточной Бразилии, XI разновид-

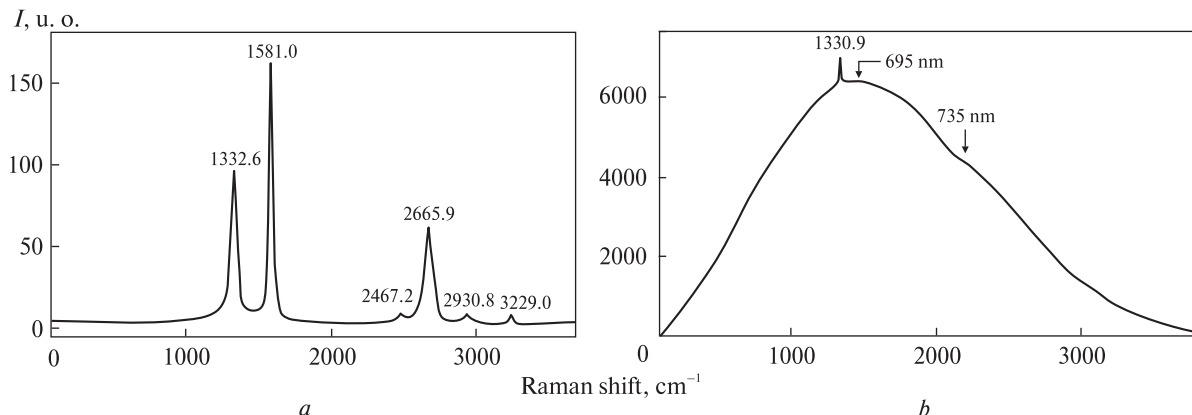


Рис. 14. Рамановские спектры синтетического графита до (а) и после (б) его использования для получения искусственных алмазов

Fig. 14. Raman spectra of synthetic graphite before (a) and after (b) its use for diamond synthesis

ности (якутиты) из речных россыпей на севере Сибирской платформы (рис. 12).

В рамановских спектрах от уральских и бразильских монокристалльных алмазов доминирует интенсивная и очень узкая ($\Delta\nu_{1/2} = 3,2-3,5 \text{ см}^{-1}$) линия при $1331-1332 \text{ см}^{-1}$ (рис. 13). Все параметры спектров соответствуют алмазу без аномальных остаточных внутренних напряжений [24]. Кроме того, в полученных нами спектрах проявилась люминесценция в диапазоне $725-850 \text{ нм}$ с максимумами при $740-745$ и около 780 нм . Первый из них можно приписать излучению на центре *GR1* (углеродная вакансия). Интересно, что уральский монокристалльный алмаз оказался более люминесцирующим, чем бразильский.

В спектре карбонадо также проявилась характеристическая рамановская линия алмаза, однако она сочетается с линиями от минералов-примесей и интенсивной полосой красной люминесценции с максимумами при 725 и 752 нм . Следует отметить, что алмазная ли-

ния в рамановском спектре карбонадо по интенсивности и полуширине ($\Delta\nu_{1/2} = 3-4 \text{ см}^{-1}$) вполне сопоставима с аналогичной линией в спектре монокристалльных алмазов. Это можно расценивать как признак достаточно высокого кристаллического совершенства алмазной фазы в карбонадо.

В спектрах якутитов мы тоже регистрировали линию алмаза вблизи 1332 см^{-1} , но меньшей интенсивности и несколько уширенную, что можно объяснить наличием в алмазной фазе сильных остаточных микронапряжений [26, 44] и структурных несовершенств, трактуемых как присутствие примеси лондейлита [40, 42]. Проведенные прецизионные рентгенодифрактометрические исследования показали, что содержание последней в алмазной фазе исследованных нами образцов якутитов колеблется в диапазоне от первых до 45% .

9. Синтетические аналоги графита и алмазов. Особая область применения рамановской спектроскопии — диагностика и экспертиза свойств синтетических аналогов графита и ал-

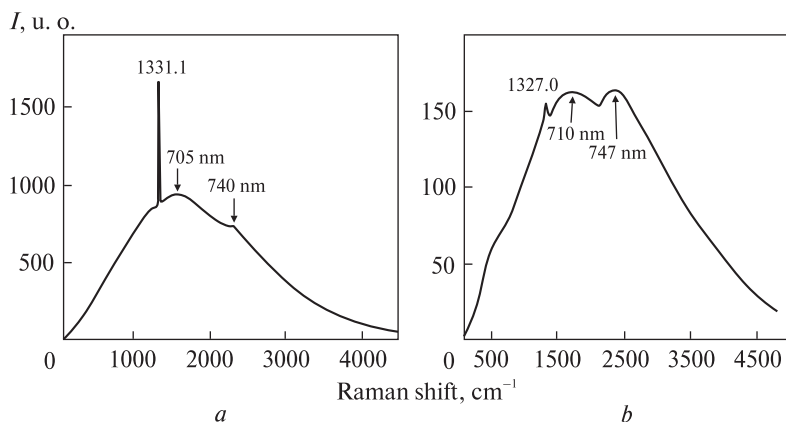


Рис. 15. Спектры люминесценции и комбинационного рассеяния в синтетическом карбонадо (а) и искусственных нанодисперсных алмазах (б)

Fig. 15. Luminescence and Raman lines in the spectra of synthetic carbonado (a) and nanodispersed diamond (b)

мазов, особенно в приложении к их нанодисперсным разновидностям [43, 48, 50, 52]. В случае синтетического графита марки ОСЧ, используемого для получения искусственных алмазов в системе "графит — металл" [32], в спектре (рис. 14) наблюдаются две интенсивные и лишь немного уширенные ($\Delta\nu_{1/2} = 24\text{—}55\text{ см}^{-1}$) линии первого порядка D и G , последняя из которых почти в два раза интенсивнее ($D/G = 0,58$). Кроме того, в интервале $2250\text{—}3230\text{ см}^{-1}$ проявляются линии второго порядка. Судя по полученному спектру, исследуемое вещество — это действительно графит, но весьма дисперсный и кристаллически несовершенный, что и обусловило появление линии D . После использования этого графита для синтеза алмазов в спектре стала превалировать люминесценция с полосой в диапазоне $655\text{—}780\text{ нм}$ и максимумами при 695 и 735 нм . На фоне этой полосы наблюдается узкая линия при 1331 см^{-1} , свидетельствующая о появлении алмазной фазы, диагностика которой была подтверждена и с помощью рентгенофазового метода. Таким образом, получается, что в ходе синтеза алмазов в системе "графит — металл" первоначальный графит сильно деградирует практически до структурного состояния низших битумов.

Значительный интерес представляют также результаты исследования карбонадоподобных микрополикристаллических алмазов, полученных в системе с нафталином [25, 31], и нанодисперсных алмазов, синтезированных в фирме "ALIT" (Украина). В первом случае в спектре проявляется значительная люминесценция с едва выраженными максимумами при 705 и 740 нм и весьма интенсивная узкая ($\Delta\nu_{1/2} = 7,7\text{ см}^{-1}$) линия при 1331 см^{-1} , которая соответствует кристаллически совершенной алмазной фазе, подобной фазе в природных карбонадо (рис. 15, а). Во втором случае на фоне еще более сильной люминесценции наблюдается лишь малоинтенсивная, сильно уширенная ($\Delta\nu_{1/2} = 45\text{ см}^{-1}$) и смещенная до 1327 см^{-1} линия, что часто расценивается как признак наличия в алмазной фазе лонсдейлитовой примеси [15, 40, 42, 47].

Выводы. Полученный нами опыт, безусловно, подтверждает мнение о высокой эффективности, а иногда и незаменимости рамановской спектроскопии при исследовании органических и углеродистых веществ — от растительных и животных тканей до углей,

битумов, саж и далее до графита и алмазов. При этом эффективность такой спектроскопии практически не зависит ни от концентрации, ни от степени дисперсности углеродистого вещества в объектах исследований.

По характеру рамановских спектров весь ряд изученных углеродистых веществ можно разделить на три группы: 1) первичные и мало измененные органические вещества, характеризующиеся люминесцентным типом спектров лишь с незначительным проявлением рамановских линий; 2) некристаллические продукты карбонизации первичных органических соединений, которым соответствуют люминесцентно-рамановский и рамановский типы спектров с двумя в разной степени уширенными линиями первого порядка и несколькими малоинтенсивными линиями второго; 3) кристаллические углеродистые вещества, каждому из которых в рамановских спектрах соответствует лишь по одной интенсивной и очень узкой линии первого порядка, положение и параметры которой очень стабильны. Как показали исследования, в пределах первых двух частей изученного ряда углеродистых веществ тип спектров направленно и практически непрерывно изменяется от люминесцентного к люминесцентно-рамановскому и далее к рамановскому с двумя уширенными линиями первого порядка D и G . Это, очевидно, отражает результаты прогрессирующего разложения, карбонизации и полимеризации первичного органического вещества. С переходом к кристаллическим веществам рамановские спектры по причине разрешенности не всех мод колебаний атомов углерода изменяются скачкообразно. Именно это в настоящее время и расценивается как указание на недостижимость непосредственной (без участия расплавных или флюидных катализаторов) графитизации битумов ни при каких "разумных" значениях давления и температуры [34], хотя иногда все еще встречаются явно ошибочные предположения о "графитизации" битумного углеродистого вещества даже в относительно низкотемпературных ($400\text{—}530\text{ °C}$) геологических условиях [10].

Значительный масштаб, постепенность и непрерывность изменчивости спектроскопических свойств в ходе превращений органических и углеродистых веществ создают прекрасные предпосылки для использования рамановских спектров в качестве критерия оценки

термодинамических и геологических условий породо- и рудообразования. В число задач, которые уже можно решать с помощью рамановской спектроскопии, входят, например, определение степени контактового [4] и регионального [46] метаморфизма; фациальное картирование метаморфических пород [53]; выявление неоднородности метаморфических толщ по палеозначениям температуры и давления [37, 38, 49, 54]; диагностика в разрезах метаморфических горных пород продуктов метаморфизма при ультравысоких значениях температуры и давления, включая и алмазные [39, 41, 45, 47, 51].

Авторы благодарят коллег за помощь в составлении коллекции образцов, а также глубоко признательны Е.А. Васильеву, С.И. Исаенко, Н.Н. Пискуновой и Ю.С. Симаковой за ценное участие в исследованиях.

Работа выполнена при частичном финансировании со стороны проекта УрО РАН № 12-У-5-1023.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абаулина Л.И., Иншин П.В., Евстигнеев О.А., Клепиков А.В. Гидротермальное преобразование углеродистых веществ на золоторудных месторождениях // Геология руд. месторождений. — 1987. — № 3. — С. 89—91.
2. Ананьев Ю.С., Коробейников А.Ф. Метасоматизм и благородно-метальное оруденение в черносланцевых толщах Западной Калбы. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 2009. — 205 с.
3. Антошкина А.И., Рябинкина Н.Н. Сидеритовые бактериолиты в нижнекаменноугольных отложениях на Приполярном Урале // Кристаллическое и твердое некристаллическое состояние минерального вещества: проблемы структурирования, упорядочения и эволюции структуры: Материалы минерал. сем. с междунар. участием. — Сыктывкар: Геопринт, 2012. — С. 78—79.
4. Биске Н.С. Рамановские спектры углеродистого вещества контактово-метаморфизованных пород: на примере шунгитовой залежи Лебещина // Геология и полезные ископаемые Карелии. — Петрозаводск: Изд-во Ин-та геологии КарНЦ РАН, 2012. — Вып. 15. — С. 70—76.
5. Богдасаров М.А., Богдасаров А.А., Мартиросян О.В. Инфракрасная спектроскопия ископаемых смол // Минералогические перспективы: Материалы Междунар. сем. — Сыктывкар: Геопринт, 2011. — С. 24—26.
6. Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В. и др. Исследование структуры и физико-химических свойств углеродных материалов // Рос. хим. журн. — 2006. — 50, № 1. — С. 83—91.
7. Вдовыкин Г.П. Углеродистое вещество метеоритов: органические соединения, алмазы, графит. — М.: Наука, 1967. — 271 с.
8. Галимов Э.М., Миронов Л.Г., Жмодик С.М. Природа углеродизации высокоуглеродизированных пород Восточного Саяна // Геохимия. — 2000. — № 4. — С. 3555—3560.
9. Глухов Ю.В., Макеев Б.А., Тельнова О.П., Крестьянинов П.Е. Углеродсодержащее вещество и состав грубокластики в алмазонасных породах карьера Ишковский // Алмазы и благородные металлы Тимано-Уральского региона: Материалы Всерос. сов. — Сыктывкар: Геопринт, 2006. — С. 57—63.
10. Данилова Ю.В., Исаенко С.И., Шумилова Т.Г. Оценка температур графитизации в зонах разломов с помощью рамановской спектроскопии // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения — 2013): Материалы минерал. сем. с междунар. участием. — Сыктывкар: Геопринт, 2013. — С. 342—344.
11. Жмодик С.М., Миронов Л.Г., Агафонов Л.В. и др. Углеродизация гипербазитов Восточного Саяна и золото-палладий-платиновая минерализация // Геология и геофизика. — 2004. — 45, № 2. — С. 228—243.
12. Захарова Е.М. Минералы углерода в рудах Енисейского кряжа // Геология руд. месторождений. — 1975. — № 3. — С. 114—120.
13. Ивановский А.Я. Новые природные углеродные наноструктуры: синтез, свойства, моделирование // Углерод. Минералогия, геохимия, космохимия: Материалы Междунар. конф. — Сыктывкар: Геопринт, 2003. — С. 21—23.
14. Константинов М.М. Углеродный феномен Якутии // Руды и металлы. — 2008. — С. 71—77.
15. Курдюмов А.В., Малооголовец В.Г., Новаков Н.В. и др. Полиморфные модификации углерода и нитрида бора. — М.: Металлургия, 1994. — 318 с.
16. Лаврухин А.К., Фисенко А.В. Происхождение межзвездных алмазов, карбида кремния и графита в хондритах // Геохимия. — 1994. — № 11. — С. 1539—1546.
17. Лысюк А.Ю. Атмоэлектронный синтез пиробитумов и белковых аминокислот в фитофульгурите // Минералогия и жизнь: происхождение биосферы и коэволюция минерального и биологического миров, биоминералогия: Материалы IV Междунар. сем. — Сыктывкар: Геопринт, 2007. — С. 2—25.
18. Лысюк А.Ю. Атмоэлектронная трансформация гумусового органического вещества в нафтоид // Органическая минералогия: Материалы 3-го Рос. сов. с междунар. участием. — Сыктывкар: Геопринт, 2009. — С. 24—27.
19. Лысюк А.Ю., Юргенсон Г.А., Юшкин Н.П. Новый тип геологических объектов — фитофульгуриты // Докл. РАН. — 2006. — 411, № 4. — С. 510—513.
20. Лысюк А.Ю., Юргенсон Г.А., Юшкин Н.П. Фитофульгуриты — новый тип электроатмогенных геологических образований // Литосфера. — 2006. — № 3. — С. 125—140.
21. Марченко Л.Г. Углеродистые флюидизаты на месторождениях золота в черных сланцах // Геология Казахстана. — Алма-Аты, 2004. — С. 57—64.

22. *Марченко Л.Г., Ковалевский В.К.* Углеродистое вещество в золоторудном стратиформном оруденении // Докл. АН СССР. — 1984. — **128**, № 5. — С. 48—53.
23. *Мороз Т.Н., Мазуров М.П., Титов А.Т.* Моделирование процесса графитизации в зонах разгрузки термальных систем срединно-океанического хребта: данные электронной микроскопии, дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света // XV Рос. сов. по эксперим. минералогии. — Сыктывкар: Геопринт, 2005. — С. 182—186.
24. *Петров Б.В., Бельх Я.А., Лapidес И.Л., Развозжаев Э.А.* Углерод в метаморфических породах Патомского нагорья // Докл. АН СССР. — 1973. — **213**, № 1. — С. 190—193.
25. *Петровский В.А., Сухарев А.Е.* Микрористаллические алмазные агрегаты: природные, экспериментальные и теоретические данные. — Сыктывкар: Геопринт, 2006. — 29 с.
26. *Решетняк Н.Б., Езерский В.А.* Комбинационное рассеяние света в природных алмазах // Минерал. журн. — 1990. — **12**, № 5. — С. 3—9.
27. *Рыбальченко А.Я., Рыбальченко Т.М., Силаев В.И.* Теоретические основы прогнозирования и поисков коренных месторождений алмазов туфизитового типа // Изв. Коми НЦ УрО РАН. — 2011. — № 1. — С. 54—66.
28. *Силаев В.И., Смолева И.В., Антошкина А.И., Чайковский И.И.* Опыт сопряженного анализа изотопного состава углерода и азота в углеродистых веществах разного происхождения // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Материалы науч. чтений памяти П.Н. Чирвинского. — Пермь: Изд-во ПГУ, 2012. — № 15. — С. 342—366.
29. *Соколова Н.Т., Карякин А.В., Ефимова Н.Ф., Кремнева М.А.* Рассеянное органическое вещество в гидротермальном минералообразовании // Геохимия. — 1979. — № 11. — С. 1687—1697.
30. *Суворова Н.С.* Геологическое строение и характеристика пород Неченского бурогоугольного месторождения Кось-Роговской впадины // Вестн. Инта геологии Коми НЦ УрО РАН. — 2010. — № 8. — С. 15—19.
31. *Сухарев А.Е., Петровский В.А.* Минералогия карбонадо и экспериментальные модели их образования. — Екатеринбург: УрО РАН, 2007. — 193 с.
32. *Сухарев А.Е., Петровский В.А., Филоненко В.П.* Экспериментальное моделирование процесса синтеза алмазных микрополикристаллических агрегатов типа карбонадо с использованием нитрида бора // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Материалы науч. чтений памяти П.Н. Чирвинского. — Пермь: Изд-во ПГУ, 2010. — Вып. 13. — С. 29—34.
33. *Тихомиров С., Кимстач Т.* Спектроскопия комбинационного рассеяния — перспективный метод исследований углеродных наноматериалов // Аналитика. — 2011. — № 1. — С. 28—32.
34. *Холодкевич С.В., Березкин В.И., Давыдов В.Ю.* Особенности структуры и температурная стойкость шунгитового углерода к графитизации // ФТТ. — 1999. — **41**, вып. 8. — С. 1412—1415.
35. *Чеботарев Г.М., Чеботарева Г.П.* К находке антраксолита в полиметаллическом месторождении Уч-Кулач // Зап. Узб. отд-ния ВМО. — 1959. — Вып. 13. — С. 104—111.
36. *Ширяева Л.Л., Дусматов В.Д.* ИК-спектроскопическое исследование мумие // Минералоиды: Тез. Всесоюз. минерал. сов. — Сыктывкар, 1989. — С. 89—90.
37. *Beysas O., Goffe B., Chopin C., Rouzad J.N.* Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer // J. Metamorph. Geol. — 2002. — **20**, No 7. — P. 859—871.
38. *Beysas O., Rouzad J.N., Goffe B. et al.* Graphitization in a high-pressure, low-temperature metamorphic gradient: a Raman micro-spectroscopy and HRTEM study // Contribs Mineral. and Petrol. — 2002. — **143**. — P. 19—31.
39. *Bostic B.C., Jones R.E., Ernst W.G. et al.* Low-temperature microdiamond aggregates in the Maksyutov Metamorphic Complex, South Ural Mountains, Russia // Amer. Miner. — 2003. — **88**. — P. 1709—1717.
40. *Chiem C.V., Seo H.-K., Ansari S.G. et al.* Lonsdaleite diamond growth on reconstructed Si (100) by hot-filament chemical vapor deposition (HFCVD) // Korean J. Chem. Eng. — 2003. — **20**. — P. 1154—1157.
41. *Dobrzhinetskaya L.F., Eide E.A., Larsen R.B. et al.* Microdiamond in high-grade metamorphic rocks of the Western Gneiss region, Norway // Geology. — 1995. — **23**. — P. 597—600.
42. *He H., Sekine T., Kobayashi T.* Direct transformation of cubic diamond to hexagonal diamond // Appl. Phys. Lett. — 2002. — **81**. — P. 610—612.
43. *Filik J., Harvey J.N., Allan N.L., May P.W.* Raman spectroscopy of nanocrystalline diamond: An ab initio approach // Phys. Rev. B. — 2006. — **74**. — P. 034423-1...10.
44. *Moroz T.N., Fedorova E.N., Zhmodik S.M. et al.* Investigation of various carbon modifications by means of Raman spectroscopy // Chem. Sustain. Dev. — 2000. — **8**. — P. 43—47.
45. *Nasdala L., Massonne H.J.* Microdiamonds from the Saxonian Erzgebirge, Germany: in situ micro-Raman characterization // Eur. J. Miner. — 2000. — **12**. — P. 495—498.
46. *Pasteris J.D., Wopenka B.* Raman spectra of graphite as indicators of degree of metamorphism // Can. Miner. — 1991. — **29**. — P. 1—9.
47. *Perraki M., Korsakov A.V., Smith D.C., Mposkos E.* Raman spectroscopic and microscopic criteria's for the distinction of microdiamonds in ultrahigh-pressure metamorphic rocks from diamonds in sample preparation materials // Amer. Miner. — 2009. — **94**. — P. 546—556.
48. *Prawer S., Nugent K.W., Jamieson D.N. et al.* The Raman spectrum of nanocrystalline diamond // Chem. Phys. Lett. — 2000. — **332**. — P. 93—97.
49. *Rahl J.M., Anderson K.M., Brandon M.T., Fassoulas Ch.* Raman spectroscopic carbonaceous material thermometry of low-grade metamorphic rocks: Calibration and application to tectonic exhumation in Grete, Greece // Earth and Planet. Sci. Lett. — 2005. — **20**. — P. 339—354.

50. Roul B.K., Nayak B.B., Mishra P.K., Mohanty B.C. Diamond and Diamond-like-Carbon growth on Si (100) by Hot Filament-Assisted RF Plasma CVD // J. Mat. Synt. Proc. — 1999. — 7, No 5. — P. 281—288.
51. Sobolev N.J., Shatsky V.S. Diamond inclusions in garnet from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation // Nature. — 1990. — 343. — P. 742—746.
52. Tan P.H., Dimovski S., Gogotsi Y. Raman scattering of non-planar graphite: arched edges, polyhedral crystals, whiskers and cones // Phil. Trans. Roy. Soc. London. A. — 2004. — 362. — P. 2289—2310.
53. Wopenka B., Pasteris J.D. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy // Amer. Miner. — 1993. — 78. — P. 533—577.
54. Yui T.F., Huang E., Xu J. Raman spectrum of carbonaceous material: a possible metamorphic grade indicator for lowgrade metamorphic rocks // J. Metamorph. Geol. — 1996. — 14. — P. 115—124.

Поступила 14.05.2013

*В.І. Силаєв, В.П. Лютоєв,
В.О. Петровський, А.Ф. Хазов*

ДОСВІД ДОСЛІДЖЕНЬ ПРИРОДНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ РЕЧОВИН І ДЕЯКИХ ЇХНІХ СИНТЕТИЧНИХ АНАЛОГІВ МЕТОДОМ РАМАНІВСЬКОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

За допомогою методу раманівської спектроскопії вивчено колекцію зразків сучасних рослин і тварин, сучасної та викопної смоли, неметаморфізованої органічної речовини в осадових породах, метаморфізованої вуглецевої речовини в гірських породах і золото-сульфідних рудах, бітумів від асфальтів до вищих антраксолітів, бурого вугілля, сажі, графіту, алмазу і деяких синтетичних продуктів. Результати підтверджують думку про спектроскопію комбінаційного розсіяння як про високоінформативний, а іноді унікальний метод, ефективність якого практично не залежить від концентрації та ступеня дисперсності вуглецевого матеріалу в об'єктах дослідження. За характером раманівських спектрів вивчені речовини чітко поділяються на три групи: 1) первинні і мало змінені органічні речовини, що характеризуються спектрами люмінесценції з незначним проявом раманівських ліній; 2) некристалічні продукти карбонізації первинних органічних сполук, яким відповідають спектри з двома уширеними раманівськими лініями першого порядку (*D*, *G*) і кількома лініями другого порядку за слабо проявленої люмінесценції; 3) кристалічні вуглецеві речовини, кожній з яких у раманівських спектрах відповідають інтенсивні і дуже вузькі лінії, положення і параметри яких дуже стабільні. Спектроско-

пічні характеристики некристалічних речовин направлено і практично безперервно змінюються, відображаючи результати прогресу розкладу і карбонізації первинної органічної речовини. З переходом до кристалічних речовин відбувається стрибкоподібна зміна раманівських спектрів. Значний масштаб і безперервність мінливості раманспектроскопічних властивостей у ході метаморфізації органічного матеріалу в некристалічну вуглецеву речовину створює прекрасні передумови для оцінки термодинамічних і геологічних умов породо- і рудоутворення.

Ключові слова: вуглецеві речовини, раманівські спектри, люмінесценція, метаморфізація.

V.I. Silaev, V.P. Lutoev, V.A. Petrovsky, A.F. Khazov EXPERIENCE OF RESEARCH OF NATURAL CARBONACEOUS SUBSTANCES AND SOME THEIR SYNTHETIC ANALOGS BY RAMAN SPECTROSCOPY

The collections include present-day plant and animal material, modern and fossil resins, unmetamorphosed organic matter in sedimentary rocks, metamorphosed carbonaceous material in rocks and gold-sulfide ores, bitumen from asphalt to higher anthracolites, brown coals, carbon black, graphites, diamonds, and some synthetic products, which were studied by Raman spectroscopy. The results support the view of Raman spectroscopy as a highly informative and sometimes unique method; its effectiveness is almost independent of the concentration and degree of dispersion of the carbonaceous material in the objects of study. According to the character of the Raman spectra, a number of the substances studied is divided into three parts: 1) primary and slightly altered organic substances characterized by luminescence spectra with minor form of Raman lines; 2) non-crystalline products of the carbonization of primary organic compounds, which correspond to the spectra of the two broadened Raman lines of the first order (*D*, *G*) and a few lines of the second order with minor form of luminescence; 3) crystalline carbonaceous substances, each of them is characterized by very intense and narrow Raman lines, whose positions and parameters are very stable. Within a number of non-crystalline substances spectroscopic characteristics are directionally and almost continuously changed to reflect the results of progressive degradation and carbonization of primary organic matter. In passing to crystalline substances Raman spectra change qualitatively. A significant range and continuity of variability of the Raman spectroscopic properties for different stages of metamorphism of organic material in the non-crystalline carbon material creates excellent conditions for evaluation of thermodynamic and geological conditions of the rock and ore formation.

Keywords: carbonaceous materials, Raman spectra, luminescence, metamorphic.

UDC 549.514.87

A.A. Valter¹, A.C. Englebrecht², D.V. Magilin¹,
A.A. Ponomarev¹, A.I. Pisansky¹, A.G. Ponomarev¹

¹ Institute of Applied Physics, NAS of Ukraine
40030, Sumy, Ukraine, Petropavlovskaya str., 58
E-mail: avalter@iop.kjev.ua

² International Archaeological Research Institute
Honolulu, HI 96826, USA

EVALUATION OF A CALCIUM-RICH URANINITE COMPOSITION BY ELECTRON AND PROTON MICROPROBE

Calcium uraninite, a late stage uranium ore mineral, was collected from the central part of the Ukrainian Shield (Severinovskoje deposit) and has been characterized using SEM-EDX and micro-PIXE techniques. The major (U, Ca) and minor (Si, Na, Al, V) element contents determined by micro-PIXE were found to agree with SEM-EDX data and indicate that the Na, Al and Si contents are due to admixtures of albitite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). In addition, micro-PIXE was used for the first time to detect and quantify trace elements (Pb, Cu, Mg) within the same mineral grains, and assuming radiogenic origin of the lead, allowed an age determination of the calcium uraninite of 137 ± 50 Ma.

Keywords: calcium uraninite, minor elements, trace elements, proton microprobe, electron microprobe.

Introduction. Uraninite with a high calcium content was found in the ores of albitite-uranium deposits in the central part of the Ukrainian Shield by E.V. Kopchenova and co-authors [3]. Investigation by electron microscopy [2] showed that the mineral was homogeneous and had the stoichiometric ratio of $\text{Ca}:\text{U} = 1:2$. The powder diffraction pattern is the same as for uraninite with some lower meaning of $a_0 = 0.537 (\pm 0.001)$ nm. It is assumed that the mineral has a fluorite type structure [1, 4] and a composition of $\text{CaU}_2\text{O}_{6.24}$ [2]. This mineral appears to be a new variety of uraninite, uraninite-(Ca), and it is typical for the ores of the sodium-uranium deposits of the central part of Ukraine.

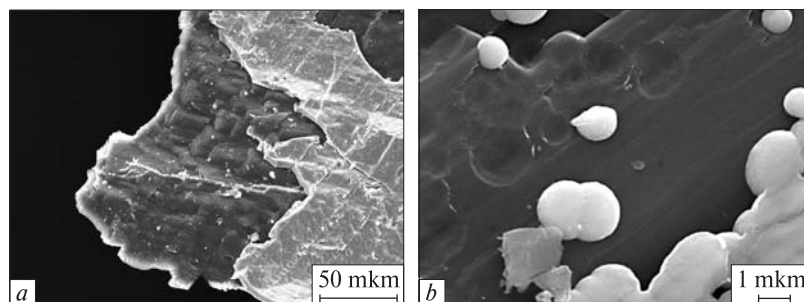
The goal of this investigation was to study the elemental composition of this new variety of uraninite, including the trace element content. In modern mineralogy, the electron microprobe is widely used, while use of the proton microprobe is relatively rare. Our additional goal here was to demonstrate the capabilities of the proton microprobe in ore mineralogy.

Material. We examined ore minerals from the Severinovskoje deposit from the same sample which was studied in [2]. The mineral forms are either a thin film (Fig. 1, *a*) or spherules (Fig. 1, *b*) on the cleavage planes of former potassium feldspars replaced by the albitite. Six film fragments of uraninite-(Ca) were separated from the natural substrate using a steel needle (Fig. 2) and analyzed by electron probe microanalysis (EPMA) and proton microprobe using the particle induced X-ray emission (PIXE) technique, in a scanning regime known as micro-PIXE [8].

Methods. The information about morphology, composition and concentration of base elements to include in the six fragments of uraninite-(Ca) was obtained using EPMA Camscan-S4 SEM-EDX (Oxford). The images of all fragments in reflected electrons were received. The fragments revealed to be uraninite-(Ca) with albitite inclusions (Fig. 2). The concentrations of elements in uraninite-(Ca) were obtained in 26 points (from 2 to 6 points in each fragment).

Micro-PIXE measurements were carried out at the scanning nuclear microprobe facility of the Institute of Applied Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Sumy [7]. A proton

Fig. 1. SEM images in the reflected electrons obtained by the electron microscope JSM 60601A. The scale bars are 50 mkm (a) and 1 mkm (b). The light areas are uraninite-(Ca), while the grey areas are albite



beam of MeV energy generates many orders of magnitude less brehmsstrahlung radiation than keV energy electron beam, giving PIXE an analytical sensitivity of some orders better than the elemental sensitivity of EPMA. Sections of all six fragments, with a characteristic size of 100–200 μm were scanned using a proton beam with energy $E = 1.5$ MeV. Probe dimensions were about $5 \times 3 \mu\text{m}^2$, and variation in the collected charge was $Q = 4\text{--}8 \times 10^{-10}$ C/pixel. The scan region was 50×50 pixels², with scanning steps of 2 μm and 4 μm . The experimental setup consisted of a Si(Li) X-ray detector with a conventional Be window with an area of 25 mm² and a resolution of 190 eV for elements $Z \geq 11$. This micro-PIXE technique allows the characterization of elemental composition and the mapping of element distributions in the sample. The collective PIXE

spectra from the scan region of interest were processed using the GUPIXWIN program (ver. 2.2.3) [6]. Although the Si(Li) X-ray detector with conventional Be window does not allow detection of oxygen, it was assumed that all fragments contained oxygen and was therefore included in the fitting procedure for the sample model as an "invisible" element. In the following results we compared conventional microanalysis by EPMA with the above micro-PIXE technique which is utilized at the Sumy scanning nuclear microprobe facility.

Results and discussion. Six fragments of uraninite-(Ca) film were analyzed. Grain morphology and elemental composition were determined by SEM-EDX. Elemental distribution and determination of major and trace elements were accomplished by micro-PIXE. The results for fragment 2 (Fig. 2) are presented in detail.

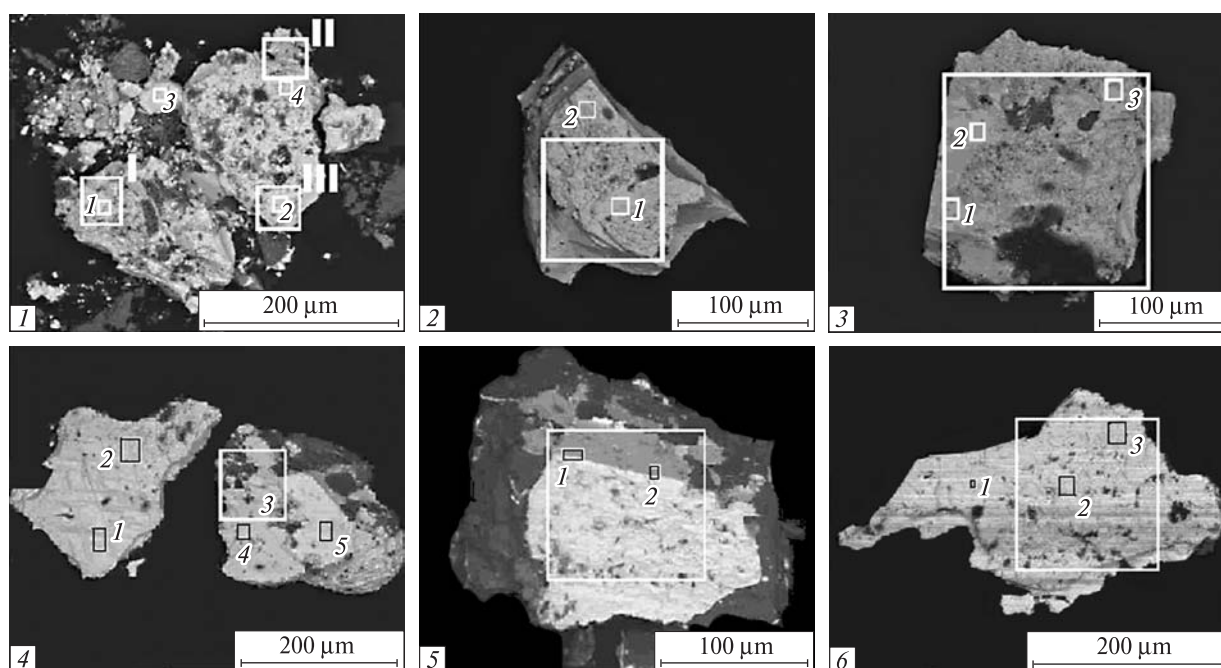


Fig. 2. The SEM images of analyzed uraninite-(Ca) grain fragments. The numbers of fragments (left corners of photos) and locations of analyzed areas are shown. The larger squares show areas scanned by micro-PIXE and the smaller rectangles show areas analyzed by EPMA. The numbers of electron spectra are also shown. One can see the growth of uraninite-(Ca) (light) and albite (dark grey). Uraninite-(Ca) forms the thin layers on the albite (No 2, 5 and others)

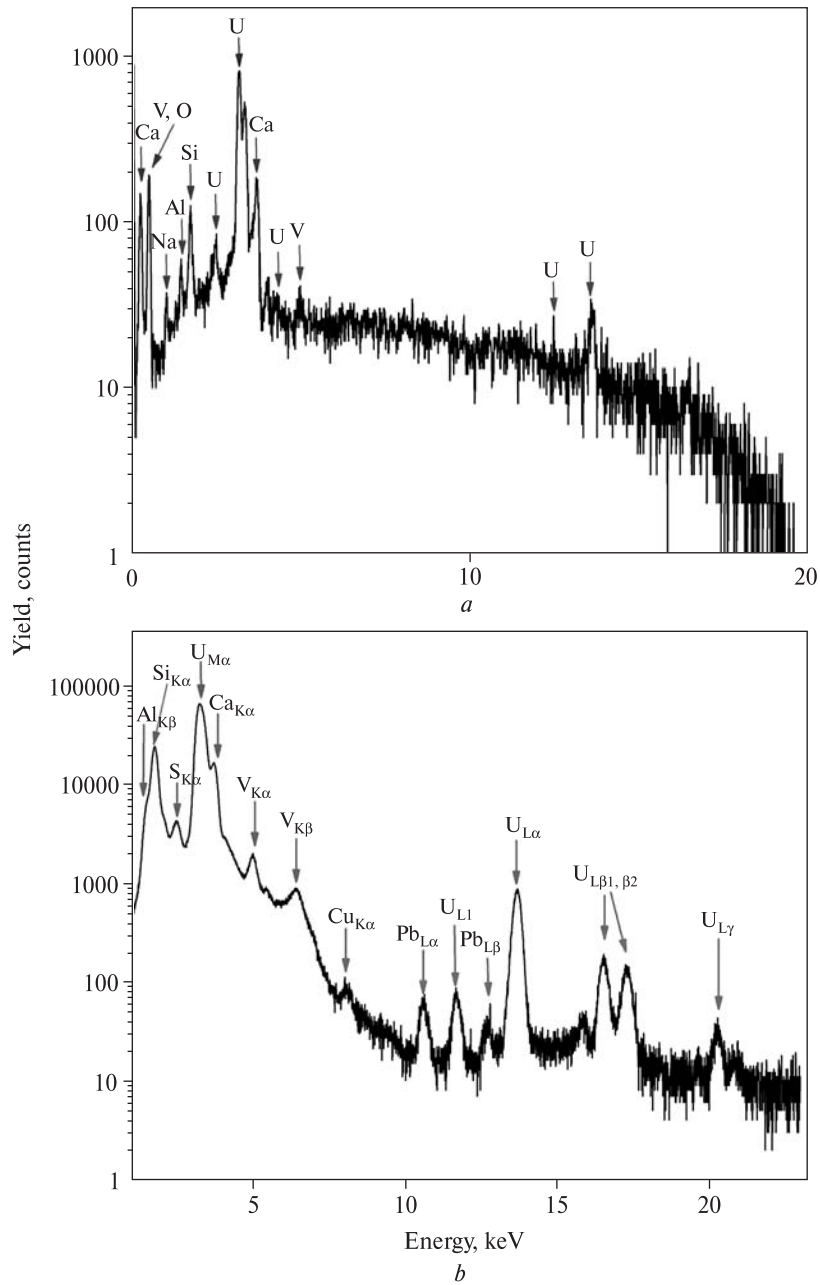


Fig. 3. SEM-EDX (a) and micro-PIXE (b) spectra (in log scale) obtained from the squares of fragment 2 shown on Fig. 2

Table 1. The concentrations of elements in fragment 2, obtained by EPMA and micro-PIXE, mass %

	O	Na	Al	Si	S	Ca	V	Pb	U	Cu
SEM-EDX, area 1	24.06	0.55	0.42	1.75	—	4.74	—	—	68.48	—
Statistical error, %	0.81	0.21	0.15	0.16	—	0.22	—	—	0.82	—
SEM-EDX, area 2	27.56	0.8	0.51	2.14	—	4.68	—	—	64.31	—
Statistical error, area 2, %	0.77	0.2	0.14	0.16	—	0.21	—	—	0.77	—
Micro-PIXE	18.11	—	0.61	2.2	0.5	8.3*	0.8	1.4	67.5	0.11
Statistical error, %	1.18	—	3.84	0.73	5.54	1.24	6.01	8.24	1.18	4.39

Note.* One can see in both Table 1 and Table 2 that the concentration of Ca determined by micro-PIXE is much higher than the same determined by EPMA. This is possibly the peculiarities in the GUPIXWIN program which does not correctly resolve the Ca_K and U_M lines due to differences between the theoretical and experimental cross-sections for the uranium *M*-line.

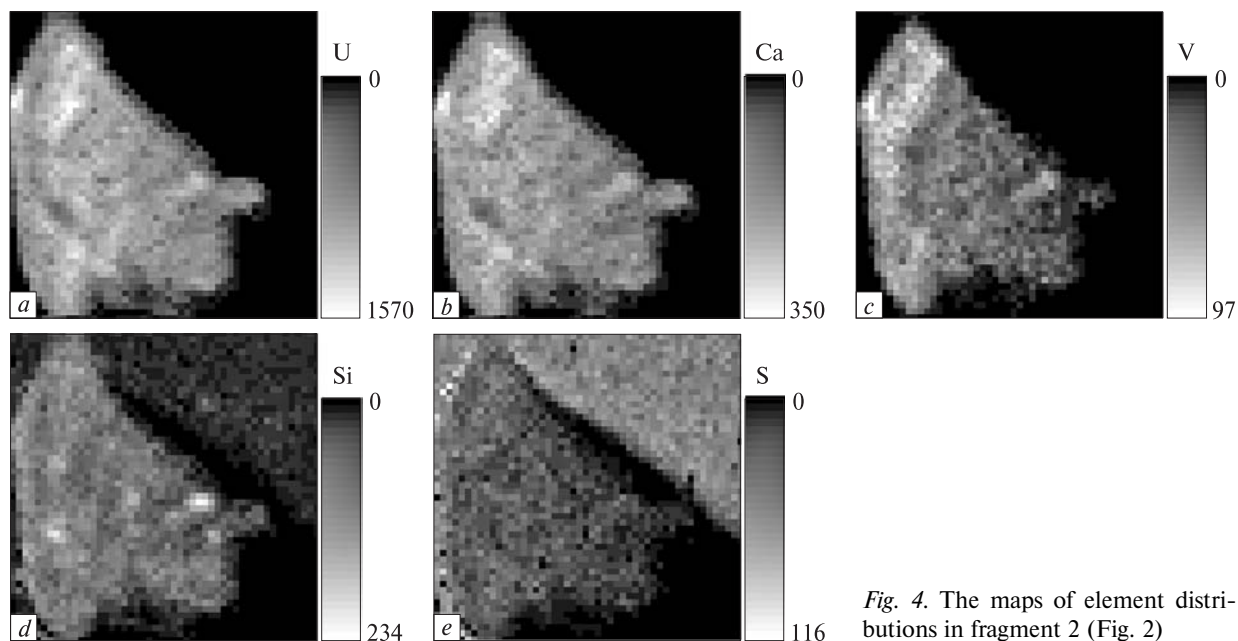


Fig. 4. The maps of element distributions in fragment 2 (Fig. 2)

Fig. 3 shows the X-ray spectrum obtained by proton activation of fragment 2. For the other fragments, results are presented in Tables.

The distributions of U, Ca, V, Si, and S were also determined and the element maps are shown in Fig. 4, where the scale indicates the X-rays counts in each pixels which is proportional to element concentration.

The distributions of U, Ca and V are similar (Fig. 4, *a–c*) and these elements are important components of uraninite-(Ca). Differences of visible element concentrations are likely caused by differences in the film thickness of the mineral. The Si distribution (Fig. 4, *d*) shows some additional maxima not seen in the U, so the Si

distribution likely reflects a fragment of albite substrate or inclusion, not uraninite-(Ca). The S distribution (Fig. 4, *e*) shows the maximum concentration beyond the contour of the uraninite-(Ca) grain and reflects the composition of the backing plate.

A comparison of element concentrations for fragment 2 by SEM-EDX and micro-PIXE are presented in Table 1.

The data obtained by these methods show satisfactory agreement with the exception of Ca (see note in Table 1).

The lower background of the micro-PIXE technique allows determination of trace elements Cu and Pb. Table 2 shows the average results of quantitative elemental analysis of uraninite-(Ca) by micro-PIXE and EPMA. In addition to the main mineral elements (U, O, Ca), small amounts of Na, Al and Si were detected in both EPMA and micro-PIXE. This was probably caused by the capture of enclosed albite owing to breaks in the thin

Table 2. The average concentration of elements in uraninite-(Ca)

Element	SEM-EDX		Micro-PIXE	
	C, mass %	Statistical error, %	C, mass %	Statistical error, %
Na	0.80	0.23	—	—
Al	0.40	0.1	0.93	0.16
Si	1.67	0.23	3.77	0.55
S	—	—	0.25	0.07
Ca	4.82	0.19	8.88*	0.74
V	0.66	0.12	1.06	0.1
Fe	—	—	0.07	0.03
Pb	—	—	1.26	0.11
U	63.26	0.76	63.87	0.99
Cu	—	—	0.08	0.03

Note.* See note to Table 1.

Table 3. The U/Pb age estimation for uraninite-(Ca)

Number fragment	Pb	U	<i>t</i> , Ma
	mass %		
1	0.78	61.2	91 ± 7
2	1.40	67.5	147 ± 12
3	1.84	64.0	202 ± 13
4	1.14	68.3	118 ± 8
5	1.23	61.4	142 ± 6
6	1.15	62.5	130 ± 7

uraninite film. Vanadium was detected by both techniques: 0.66 ± 0.12 mass % by SEM-EDX and 1.06 ± 0.1 mass % by micro-PIXE. From this, we conclude that this element is a regular admixture in this mineral.

The PIXE technique in which characteristic X-ray radiation is stimulated by protons appears to be more sensitive for determination of low concentration elements. In all spectra obtained by micro-PIXE the lead contents were found to be from 1.27 to 1.84 mass %. But lead was only detected once using SEM-EDX, at 1.42 mass %.

Assuming a radiogenic origin for the lead, we used the micro-PIXE measurements to estimate the age of the mineral. The isotopic composition of lead in ore deposits in this region support this assumption [5]. The age of the uranium mineral was calculated using the ratio of uranium and lead, using the following constants: ^{238}U isotope content of uranium is $k_1 = 0.9927$, and the ^{235}U isotope is $k_2 = 0.0072$, with half-lives of $T_1 = 4.47 \cdot 10^9$ years and $T_2 = 0.7040 \cdot 10^9$ years, respectively. If the content of uranium is U ppm (g/t), then the number of atoms of ^{238}U is proportional to $U_1 = k_1 \cdot U/238$, and ^{235}U is proportional to $U_2 = k_2 \cdot U/235$. For time t , the number of atoms formed from ^{238}U decaying to ^{206}Pb is proportional to $Pb_1 = U_1 [\exp(\lambda_1 \cdot t) - 1]$ and the atoms of ^{207}Pb formed from the decay of ^{235}U is proportional to $Pb_2 = U_2 [\exp(\lambda_2 \cdot t) - 1]$ where $\lambda_1 = \log 2/T_1 = 0.1551 \cdot 10^{-9}$ years $^{-1}$, $\lambda_2 = \log 2/T_2 = 0.9846 \cdot 10^{-9}$ years $^{-1}$. Assuming negligible ^{204}Pb and Th (^{208}Pb) in this ore, $\text{Pb} = 206 \cdot Pb_1 + 207 \cdot Pb_2$. This equation with one unknown allows us to define t using measured values of U and Pb. One of the numerical solutions for determining the interval $\Delta t = t_2 - t_1$ where the function $f(t) = 206 \cdot Pb_1 + 207 \cdot Pb_2 - \text{Pb}$ changes the sign and the further shortening of the interval to divide half up to the required accuracy of t determination. Using the above coefficients, this equation is:

$$f(t) = [0.8593 \cdot \exp(0.1551 \cdot t) + 0.0063 \times \exp(0.9846 \cdot t) - 0.8656] \cdot U - \text{Pb} = 0,$$

where t is expressed in billions of years.

The age calculations for the six uraninite-(Ca) fragments studied by micro-PIXE are presented in Table 3. Excluding the two outliers, the average age of uraninite-(Ca) grains was $t = (137 \pm 50)$ million years old. This value is the estimation of the age of these mineral grains only but not the age of the deposit as a hollow.

Conclusions. The analysis of uraninite-(Ca) by EPMA and micro-PIXE techniques was shown. The main element concentrations obtained by both methods are similar. Some portion of the Ca content determined by micro-PIXE one can be explained by the defect of the spectrum analytical program GUPIXWIN which does not resolve the $\text{Ca}_{K\alpha}$ and $\text{U}_{M\alpha}$ lines.

For the first time vanadium was shown as a characteristic admixture element of the mineral. There are clear advantages in using micro-PIXE including the detection of the trace elements Mg, Pb, and Cu in uraninite-(Ca).

Assuming a radiogenic origin, lead determination allowed an age estimate of mineral formation of $t = (0.137 \pm 0.05)$ billion years old for the uraninite-(Ca).

The authors are thankful to S.M. Romanenko who performed EPMA measurements of the six fragments of uraninite-(Ca). We also appreciate the assistance with electron microscopy provided by D.P. Demenko, who will be missed.

This work was performed under the auspices of the U.S. Department of Energy by Lawrence Livermore National Laboratory under Contract DE-AC52-07NA27344.

REFERENCES

1. Березникова И.А., Ипполитова Е.А., Симапов Ю.П., Ковба Л.М. Безводные уранаты кальция // Исследования в области химии урана / Под ред. В.И. Спицына. — М.: Изд-во МГУ, 1961. — С. 151—153.
2. Вальтер А.А., Писанский А.И. О природе кальцийсодержащего уранинита // Доп. НАН України. — 2008. — № 9. — С. 106—109.
3. Копченова Е.В., Авдонин Ф.С., Дубинчук В.Т., Сидоренко Г.А. О кальцийсодержащей разновидности уранинита // Материалы по геологии урановых месторождений. Ураноносность Украины: Информ. сб. № 68. — М.: ВИМС, 1981. — С. 62—69.
4. Система СаО-УО₃ // Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справ. Вып. 5, ч. 5 / Под ред. Р.Г. Гребенщикова. — Л.: Наука, 1991. — С. 141—143.
5. Щербак Д.Н. Геохронология эпох урановой активизации // Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины / Под ред. Я.Н. Белевцева, В.Б. Ковалю. — Киев: Наук. думка, 1995. — С. 391.
6. Campbell J.L., Hopman T.L., Maxwell J.A., Nejedly Z. The Guelph PIXE software package III: Alternative proton database // Nucl. Instr. and Meths. B. — 2000. — 170. — P. 193.
7. Magilin D.V., Ponomarev A.G., Rebrov V.A. et al. Performance of the Sumy nuclear microprobe with the integrated probe-forming system // Ibid. — 2009. — 267. — P. 2046.

8. Ryan C.G. PIXE and the nuclear microprobe: Tools for quantitative imaging of complex natural materials // Ibid. — 2011. — 269. — P. 2151—2162.

Received 10.04.2013

*А.А. Вальтер, А.С. Энгельбрехт, Д.В. Магилін,
А.О. Пономарев, А.И. Писанский, О.Г. Пономарев*

**ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДУ БАГАТОГО
НА КАЛЬЦІЙ УРАНІНІТУ ЗА ДОПОМОГОЮ
ЕЛЕКТРОННОГО І ПРОТОННОГО
МІКРОЗОНДУВАННЯ**

Кальцієвий уранініт, що є пізнім мінералом уранових руд, був відібраний з Северинівського родовища в центральній частині Українського щита і досліджений за допомогою методів сканувальної електронної мікроскопії та мікроаналізу (СЕМ-ЕМА) і протонного мікроаналізу (мікро-ПІКСІ). Значення концентрації головних (U, Ca) і елементів-домішок (Si, Na, Al, V), визначених цими методами, узгоджуються. Карти розповсюдження елементів за площинами зразків вказують, що вміст Na, Al і Si пов'язаний із включеннями альбіта ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Завдяки методу мікро-ПІКСІ в тих самих мінеральних зернах вперше визначено кількість домішкових елементів (Pb, Cu, Mg). Припускаючи радіогенне походження свинцю, визначили вік мінералу — 137 ± 50 млн рр.

Ключові слова: кальцієвий уранініт, малі елементи, домішкові елементи, протонне мікрозондування, електронне мікрозондування.

*А.А. Вальтер, А.С. Энгельбрехт, Д.В. Магилін,
А.А. Пономарев, А.И. Писанский, А.Г. Пономарев*

**ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА БОГАТОГО
КАЛЬЦИЕМ УРАНИНИТА
С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННОГО
И ПРОТОННОГО МИКРОЗОНДИРОВАНИЯ**

Кальциевый уранинит — поздний минерал урановых руд, был отобран из Севериновского месторождения в центральной части Украинского щита и исследован с помощью методов сканирующей электронной микроскопии и микроанализа (СЭМ-ЭМА), протонного микроанализа (микро-ПИКСИ). Значения концентрации главных (U, Ca) и элементов-примесей (Si, Na, Al, V), определенные этими методами, согласуются. Карты распределения элементов по площади образцов показывают, что содержание Na, Al и Si связано с подложкой и включениями альбита ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Благодаря методу микро-ПИКСИ в тех же минеральных зернах впервые определено количество примесных элементов (Pb, Cu, Mg). Предполагая радиогенное происхождение свинца, определили возраст минерала — 137 ± 50 млн лет.

Ключевые слова: кальциевый уранинит, малые элементы, примесные элементы, протонное микрозондирование, электронное микрозондирование.

УДК 553.611.6

**В.М. Кадошников¹, С.Б. Шехунова²,
Г.П. Задвернюк¹, В.И. Маничев¹**

¹ ГУ "Институт геохимии окружающей среды НАН Украины"
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34а
E-mail: zadvernyuk@ukr.net

² Институт геологических наук НАН Украины
01054, г. Киев, Украина, ул. О. Гончара, 55-б

АУТИГЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ ЧЕРКАССКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

С помощью современных физических и физико-химических методов был исследован минеральный состав высокодисперсной части бентонитовой глины Черкасского месторождения. Установлено, что в высокодисперсной части этой глины помимо глинистых минералов содержатся аутигенный барит и сферические частицы, диагностированные как аллофаны и опалы. Результаты исследований и морфология этих частиц позволяют сделать вывод о том, что они представляют собой новообразования, возникшие в процессе формирования осадка.

Ключевые слова: бентонит, аутигенные минералы, барит, аллофан, опал.

Введение. Черкасское месторождение — одно из крупнейших месторождений бентонитовых и палыгорскитовых глин в Европе [5]. Особенность этого месторождения состоит в том, что кроме монтмориллонита, составляющего основу бентонитовой глины, в породе в значительном количестве содержатся палыгорскит и иллит — важнейшие для промышленности глинистые минералы [4, 6].

В настоящее время лучше всего разведан имеющий промышленное значение Дашуковский участок Черкасского месторождения бентонитовых и палыгорскитовых глин (с. Лысенка, Черкасская обл., Украина). В литологическом разрезе этого участка выделены пять продуктивных горизонтов (рис. 1).

Верхний (первый) горизонт представлен темно-серыми полиминеральными глинами, в составе которых до 40 % монтмориллонита, 20 — палыгорскита и приблизительно 20 — минералов группы гидрослюд. Второй продуктивный горизонт представлен бентонитом, в котором содержание монтмориллонита колеблется в пределах 70—95 %. Третий горизонт

уникален по минеральному составу: он содержит до 97 % палыгорскита. Четвертый горизонт представлен полиминеральной глиной, состоящей из монтмориллонита и палыгорскита в соотношении 1 : 1. Особые физико-химические свойства этой глины можно объяснить тем, что размеры кристаллов монтмориллонита и палыгорскита в ней значительно меньше, чем в глине второго и третьего горизонтов.

Пятый горизонт представлен смесью монтмориллонита, палыгорскита и гидрослюды, содержание которых составляет 35—40 %.

В алевроитовой фракции глин Черкасского месторождения много кварца, кальцита и полевого шпата. Среди аксессуарных минералов преобладают ильменит, циркон, рутил, ставролит, турмалин, дистен, апатит, гранат, пирит, а также присутствуют листочки биотита.

Усредненное содержание микроэлементов в глинах Дашуковского участка Черкасского месторождения приведено в табл. 1.

Цель работы — уточнение минерального состава высокодисперсной части бентонитовой глины.

Материалы и методы исследований. Для исследований на Дашуковском участке Черкасского месторождения нами были отобраны

образцы бентонитовой глины второго горизонта с глубины 39,8 м. Из отобранных образцов методом отмучивания были выделены вы-

сокодисперсные фракции. Для изучения минерального состава образцов применен ряд физических и физико-химических методов

Period	Subperiod	Formations	Stage	Synonymy	Geological section	Horizon	Rock characteristic	Base layer depth, m	Average thickness, m
Quaternary				Q_{1-4}			Rich soil	1.0	0.5
							Slightly plastic brown, dark brown carbonate loams	18.0	17.5
Undivided strata				N_2-Q_1			Heavy red-brown carbonate clays	26.5	7.6
Tertiary	Neocene	Miocene	Sarmatian	N_{1bj}		I	Dark gray polymineral carbonate clays	34.9	8.7
			I Mediterranean		N_{1pl}		II	Greenish-gray montmorillonite clays	42.4
		III		Light gray palygorskite clays		44.2	2.7		
		IV		Palygorskite — montmorillonite clays		45.4	1.5		
		V		Dark green polymineral clays		47.4	2.7		
	Paleogene	Oligocene	Kharkov	P_3hr-P_2kv			Quartz sand with layers of sandstone	68.0	10.0
						Glaucanite — quartz sand	105.0	20.0	
Mesozoic—Cainozoic				$Mz-Kz$			Kaolin weathering crust	145.0	40.0
Archean, Proterozoic				$AR-PR$			Crystalline rocks		

Рис. 1. Обобщенный геолого-стратиграфический разрез Дашуковского участка Черкасского месторождения [6]
 Fig. 1. Summarized geological and stratigraphic section of Dashukovka site of Cherkassy deposit [6]

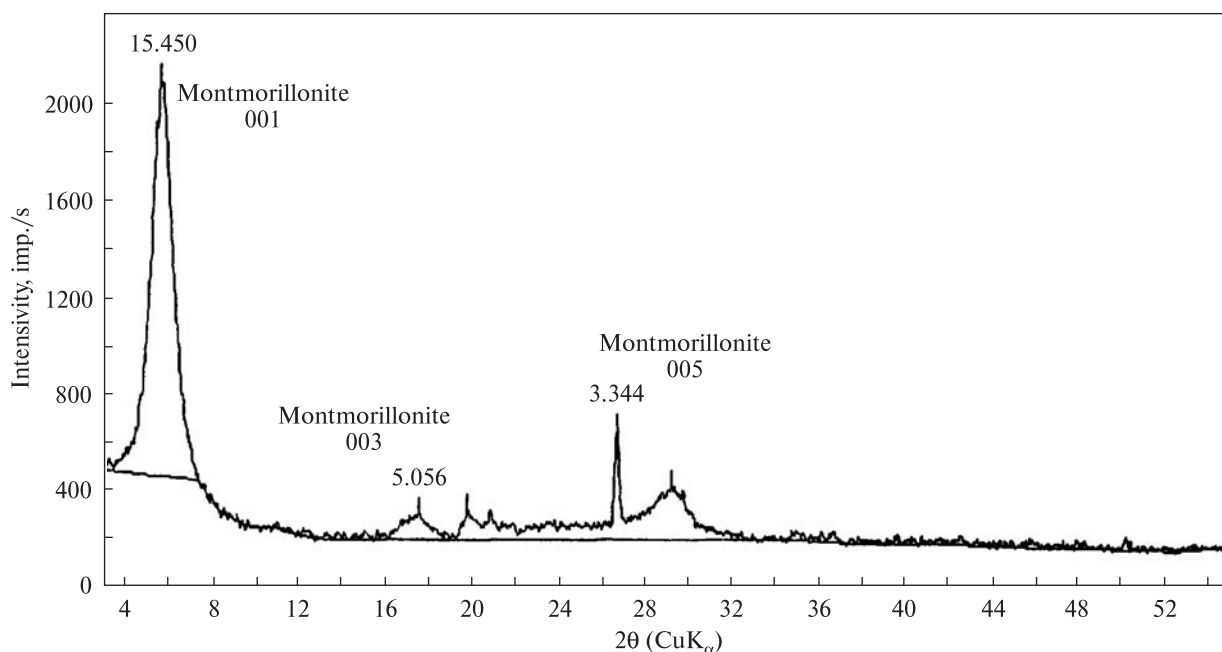


Рис. 2. Дифрактограмма дисперсной фракции бентонитовой глины

Fig. 2. The XRD pattern of the dispersed fraction of bentonite clay

Таблица 1. Усредненное содержание микроэлементов в глинах Дашуковского карьера, %

Table 1. The average content of trace elements in the clay of Dashukovka pit, %

Элемент	Горизонт / слой								
	1	2/1	2/2	2/3	2/4	2/5	3	4	5
Ni	0,01	0,02	0,01	0,04	0,02	0,02	0,005	0,01	0,015
Co	0,002	0,004	0,01	0,003	0,001	0,001	0,0005	0,002	0,001
V	0,015	0,015	0,6	0,03	0,008	0,03	0,006	0,006	0,02
Cr	0,02	0,025	0,02	0,01	0,004	0,025	0,004	0,004	0,02
Mo	0,0003	0,0004	0,0003	0,0002	0,0001	0,0002	0,0001	0,0003	0,0001
Zr	0,02	0,03	0,03	0,04	0,02	0,02	0,015	0,015	0,03
Nb	0,001	0,002	0,002	0,002	0,0008	0,002	0,0006	0,0006	0,001
Cu	0,003	0,005	0,003	0,004	0,003	0,02	0,003	0,003	0,002
Pb	0,004	0,01	0,006	0,01	0,001	0,003	0,0002	0,008	0,004
Ag	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	—	0,0001	0,0001	0,0008	0,0001
Bi	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	—	0,0002	0,0001	0,0001
Zn	—	0,006	—	0,006	—	0,02	0,002	0,0004	0,006
Sn	0,0002	0,0005	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0001	0,003	0,0003
Ga	0,001	0,002	0,001	0,0008	0,0006	0,003	0,0002	0,0001	0,001
Be	0,0002	0,0003	0,0003	0,0006	0,0005	0,0005	0,0001	0,0005	0,0002
Sc	0,001	0,002	0,001	0,002	0,0008	0,003	0,0004	0,0004	0,0006
Ce	—	—	—	0,025	0,01	—	—	0,0006	—
La	0,004	0,004	0,002	0,02	0,005	0,003	—	0,04	0,004
Y	0,006	0,005	0,003	0,01	0,03	0,005	0,004	0,02	0,005
Yb	0,0006	0,0008	0,0004	0,0008	0,001	0,0005	0,0004	—	0,0005
Li	0,001	0,001	0,001	—	0,005	0,002	0,001	0,003	0,004
Ba	0,02	0,03	0,08	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03

Таблица 2. Содержание отдельных элементов в барите в бентонитовой глине по данным локального рентгеновского микроанализа

Table 2. The content of the individual elements in the bentonite clay according to the local X-ray microanalysis

Элемент	O	Al	Si	S	Ca	Fe	Ba
Массовая доля, %	22,99	4,13	11,0	7,49	0,52	3,83	50,04

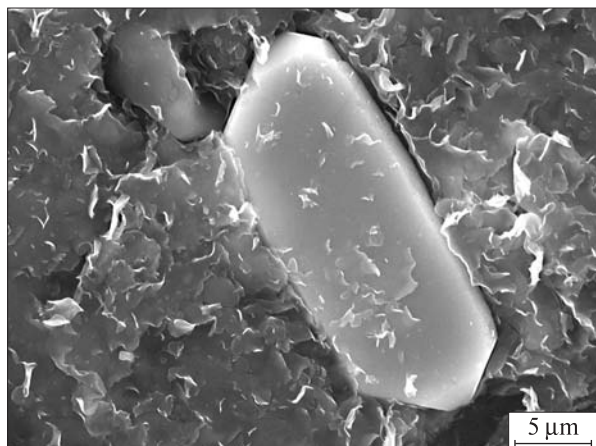


Рис. 3. Кристалл барита в бентонитовой глине
Fig. 3. Barite crystal in bentonite clay

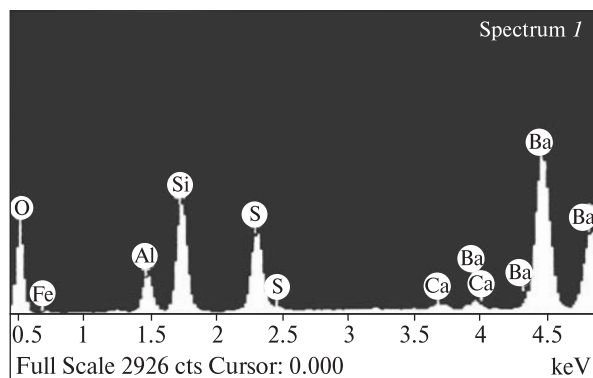


Рис. 4. Энергетический спектр бентонитовой глины с кристаллами барита
Fig. 4. The energy spectrum of bentonite clay with barite crystals

исследований: рентгеновский фазовый анализ (ДРОН УМ 1), сканирующая электронная микроскопия (микроскоп *JEOL JSM-6700F*), оптическая микроскопия (поляризационный микроскоп МИН 8), дисперсионный анализ (седиментограф *Mastersizer 2000*).

Результаты и обсуждение. Рентгендифракционное исследование (рис. 2) показало, что в отмученной высокодисперсной части бентонитовой глины фиксируются лишь отражения, принадлежащие щелочноземельному монтмориллониту. Это связано с тем, что в результате отмучивания содержание кварца, кальцита и других примесей в образце уменьшается до величины, которая не может быть зафиксирована методом рентгеновской порошковой дифрактометрии.

Применение метода сканирующей электронной микроскопии позволило обнаружить

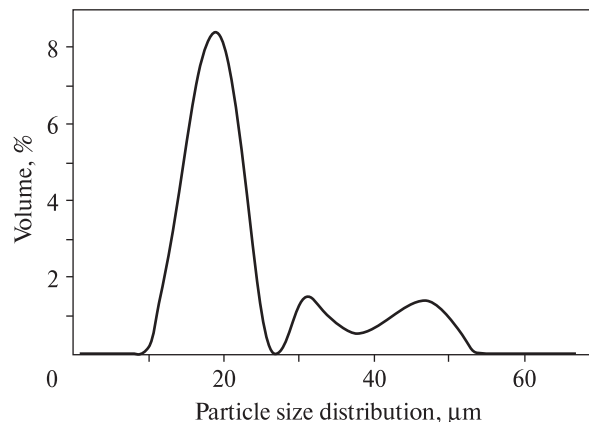


Рис. 5. Дифференциальная кривая распределения частиц по объему
Fig. 5. Differential curve of particle volume distribution

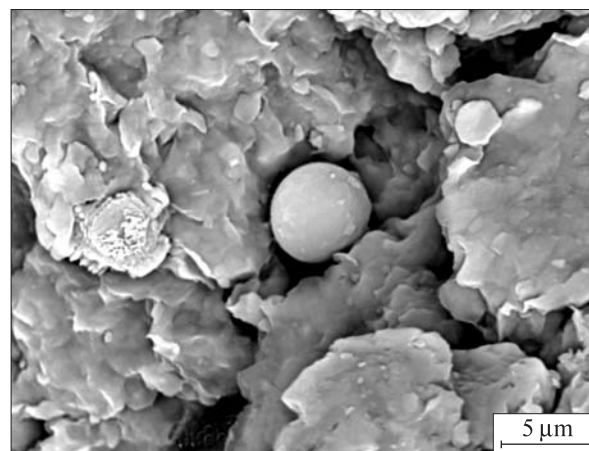


Рис. 6. Сферические частички аллофана в монтмориллоните
Fig. 6. Spherical particles of allophane in montmorillonite

в высокодисперсной части бентонитовой глины относительно крупные кристаллы (рис. 3).

Сопоставление результатов электронной микроскопии и локального микроанализа (рис. 4; табл. 2) однозначно свидетельствуют, что обнаруженные кристаллы следует идентифицировать как барит. Подтверждением этому служит также то, что исследуемые кристаллы имеют удлиненно-призматический габитус, характерный для аутигенных кристаллов барита.

Барит образует удлиненно-, короткопризматические и таблитчатые единичные кристаллы размером от 1–2 до 40–60 мкм. Развиты грани {001}, {010}, {110}, {102}, {210} [1]. В кристаллах барита также отмечаются примеси Са и Fe; на поверхности кристаллов можно наблюдать бентонит в виде механической примеси.

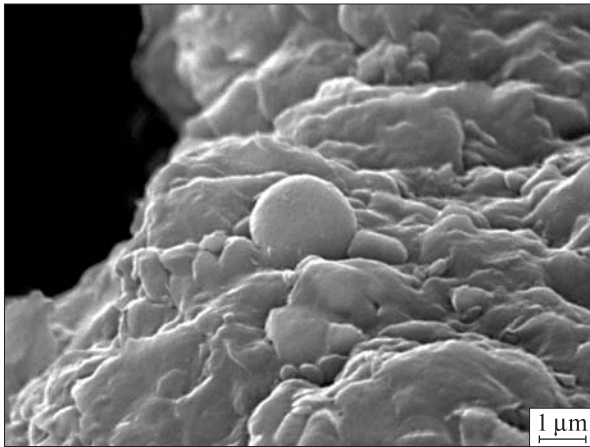


Рис. 7. Сферические частицы опала в монтмориллоните

Fig. 7. Spherical particles of opal in montmorillonite

Кривая распределения частиц по размеру высокодисперсной части бентонитовой глины, полученная с помощью лазерного седиментографа, приведена на рис. 5. Бентонитовая глина представлена в основном микрокристаллами монтмориллонита, размер которых не превышает 0,4 мкм. Второй максимум на кривой распределения, с нашей точки зрения, объясняется наличием глинистых агрегатов, образованных при диспергации глины в воде под действием ультразвука. Третий максимум на кривой распределения связан с наличием в глине кристаллов барита, средний размер которых составляет около 5 мкм. Эти рассуждения подтверждаются ранее выполненными исследованиями песчаной фракции, выделенной из бентонитовых глин, в которых однозначно идентифицируют кристаллы барита [5].

Эти кристаллы из высокодисперсной фракции бентонитовых глин Черкасского месторождения изучены недостаточно. По данным ряда исследователей известно [1], что барит встречается в осадках прибрежных зон морей, чаще всего в лагунах. Обычно образование барита связано с тем, что растворимые соли бария приносятся с суши поверхностными водами и при встрече с ионами SO_4^{2-} в морской воде образуют нерастворимый сульфат бария.

В зоне развития бентонитовых глин Черкасского месторождения кора выветривания кристаллических пород фундамента архей-протерозойского возраста представлена интрузивными и эффузивными породами. Известно

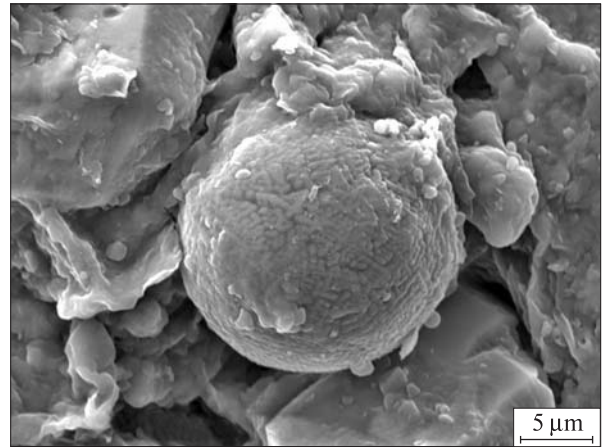


Рис. 8. Титансодержащие частицы в монтмориллоните

Fig. 8. Titanium particles in montmorillonite

[5], что бентонитовые глины Черкасского месторождения образовывались за счет размыва и переотложения минералов древних кор выветривания, развитых на гнейсах (биотитовых, биотит-плагиоклазовых, кордиерит-силлиманитовых, амфиболовых), мигматитах и гранитах, на выходах интрузивных пород житомирско-кировоградского комплекса (плагиогранитах, гранодиоритах, серых гранитах) с последующим отложением в зонах седиментации.

Одной из особенностей материнских пород является наличие в ряде минералов значительного содержания бария (роговая обманка, плагиоклаз, биотит, калиевый шпат). По некоторым данным [1], содержание бария в них — 60—5000 мг/кг. При выветривании этих пород барий полностью выносится, растворяясь в воде, особенно в присутствии природных кислот. Барит — химически устойчивый минерал, но с невысокой твердостью, т. е. в процессе переноса и переотложения минералов из кор выветривания в бассейн седиментации он легко измельчается.

Анализируя форму кристаллов барита (рис. 3) и учитывая их низкую прочность, мы полагаем, что наблюдаемые нами кристаллы барита не были привнесены из коры выветривания в бассейн седиментации, а образовались непосредственно в основной глинистой массе вещества (*in situ*).

Кроме барита в высокодисперсной части бентонитовой глины выявлены микровключения, также представляющие собой новообразования (рис. 6—8). Поверхность этих образований матовая, окраска бесцветная,

размер 2–16 мкм. По химическому составу выделено три типа новообразований:

1. Аллофаноподобный (рис. 6), состоящий из, %: SiO_2 — 5,45–9, Al_2O_3 — 26–33, K_2O — 4–6,5, TiO_2 — 0,78–4,05, $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ — 2,11–7,5, Na_2O — 1,432–13, CaO — до 0,96, MgO — до 2,07.

2. Опалоподобный (рис. 7), %: SiO_2 — 77–88, Al_2O_3 — 8–20, TiO_2 — до 0,78, $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ — 1,85–3,54, CaO — до 0,89, MgO — до 1,17.

3. Титансодержащие сферические частицы (рис. 8), %: SiO_2 — 11–13, Al_2O_3 — 3,8–3,9, K_2O — до 1,13, TiO_2 — 76,6–79,25, $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ — 4,68–4,86.

Природа образования этих частиц в настоящее время недостаточно ясна и требует дополнительных исследований.

Черкасские бентониты генетически связаны с корой выветривания, расположенной в непосредственной близости от бассейна седиментации. Это обстоятельство благоприятствовало активному привносу свободного аморфного кремнезема, который образовался при разрушении полевого шпата, слюдястых минералов, каолинитов в условиях латеритного выветривания.

В условиях диагенеза в слоях бентонитовых глин кремнезем может быть представлен истинными и (или) коллоидными водными растворами, проникавшими по трещинам в бентоните.

Согласно [3], начальный катагенез характеризуется изменением физико-химических свойств глинистых пород и интенсивным образованием аутигенных минералов, связанным со слоевой и межслоевой миграцией в поровых растворах.

По мнению авторов [2], образование сферических микрочастиц возможно при pH от 5 до 8 и температуре выше 20 °С. Сферические частицы опалового состава имеют повышенную степень растворимости, быстро дегидратируются с образованием других минералов с меньшим содержанием воды. Для них характерна аморфная структура, по химическому составу они соответствуют $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Выводы. В высокодисперсной части бентонитовой глины Дашуковского участка Черкасского месторождения выявлены кристаллы аутигенного барита и сферические частицы разного химического состава, среди которых аллофаноподобные, опаловые и титановые.

Высокая степень сохранности кристаллов барита и сферических образований в бентонитовой глине свидетельствует о том, что они образовались *in situ* в процессе литификации осадка и не были привнесены из первичных кор выветривания.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Барит* / Под ред. В.П. Петрова. — М.: Наука, 1986. — 255 с.
2. Денискина Н.Д., Калинин Д.В., Казанцева Л.В. Благородные опалы, их синтез и генезис в природе. — Новосибирск: Наука, 1980. — 65 с.
3. Карпова Г.В. Глинистые минералы и их эволюция в терригенных отложениях. — М.: Недра, 1972. — 176 с.
4. Коваленко Д.Н., Слуцкая Р.Х. О минералогическом составе бентонитовых глин месторождения Черкасской области // Бентонитовые глины Украины. — Киев: Изд-во АН УССР, 1960. — Сб. 2. — С. 14–22.
5. Овчаренко Ф.Д., Кириченко Н.Г., Островская А.Б., Довгий М.Г. Черкасское месторождение бентонитовых и палыгорскитовых глин. — Киев: Наук. думка, 1996. — 124 с.
6. Фурса А.Е. О новом месторождении бентонитовых глин в Черкасской области и их стратиграфическое положение // Бентонитовые глины Украины. — Киев: Изд-во АН УССР, 1960. — Сб. 2. — С. 5–14.

Поступила 26.03.2013

*В.М. Кадошніков, С.Б. Шехунова,
Г.П. Задвернюк, В.І. Манічев*

АУТИГЕННІ МІНЕРАЛИ БЕНТОНІТОВОЇ ГЛИНИ ЧЕРКАСЬКОГО РОДОВИЩА

За допомогою сучасних фізичних і фізико-хімічних методів досліджено мінеральний склад високодисперсної частини бентонітової глини. Установлено, що у ній окрім глинистих мінералів містяться аутигенний барит і сферичні частинки, які діагностуються як алофани й опали. Проведене дослідження та морфологія цих частинок дозволяють зробити висновок, що вони є новоутвореними в процесі формування осаду.

Ключові слова: бентоніт, аутигенні мінерали, барит, алофан, опал.

*V.M. Kadoshnikov, S.B. Shekhunova,
H.P. Zadvernyuk, V.I. Manichev*

AUTHIGENIC MINERALS IN THE BENTONITE CLAY OF CHERKASSY DEPOSIT

Results of the study of mineral composition of a highly dispersed fraction of bentonite clay of Dashukovka site of Cherkassy deposit are presented in the article. Modern physical and physical-chemical methods were used for the study: X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, optical microscopy, dispersion analysis. It was established

that apart from montmorillonite, highly dispersed fractions of bentonite clay contain crystals with elongated prismatic habit with an average size of about 5 μm . According to X-ray microanalysis barium amount in these crystals is more than 50 %. A comparison of these results with electron microscopy and dispersion analysis allows identifying the studied crystals as barite. Their characteristic feature is a good faceting which enables to consider that these crystals were formed *in situ*. Barite is mainly concentrated in a highly dispersed clay fraction, although its content is usually insufficient to identify it by X-ray phase analysis. Apart from barite crystals, spherulites with size of 4–5 μm were found in a highly dispersed part of bentonite. Taking into consideration morphological characteristics of these formations, their chemical composition and geological structure of the Cherkassy deposit the spherulites

should be identified as opal, allophane and Ti-containing particles. Their formation is associated with erosion and redeposition of minerals of the ancient weathering crusts developed on the acidic and basic rocks of Zhytomyr-Kirovograd complex. In view of the composition and form of authigenic minerals in a highly dispersed part of bentonite, we consider that they were formed under conditions of diagenesis and epigenesis, through the redistribution of matter and subsequent recrystallization. Taking into account a high degree of the preservation of barite crystals we believe that barite, spherulites of opal and allophane were formed during lithification of sediment and they were not brought in from the primary weathering crusts.

Keywords: bentonite, authigenic minerals, barite, allophane, opal.

УДК 550.4 : 552.331 (477)

О.В. Дубина, С.Г. Кривдік

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

ГЕОХІМІЯ РІДКІСНОМЕТАЛЕВИХ СІЄНІТІВ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА

Розглянуто геохімічні особливості збагачених на Zr, REE і Y сієнітів, що виникають на завершальних етапах диференціації анортозит-рапаківігранітних плутонів або габро-сієнітових комплексів Українського щита. Збагачення сієнітів як диференціатів базальтів HREE, Zr і Nb відбувалося, очевидно, у процесі кумуляції апатиту з основного розплаву з утворенням титаномагнетит-апатит-ільменітових рудних габроїдів. Формування цих сієнітів відбувалося за відновних умов і за феннеровським або близьким до нього трендом, а накопичення рідкісних металів — у процесі кристалізаційної диференціації сієнітового розплаву з кумуляцією кристалів циркону, бритуліту та ортиту і формуванням багатих руд Zr, REE, Y. Зі зростанням концентрації REE і Zr в сієнітах поглиблюється негативна Eu-аномалія (до $Eu/Eu^* 0,05-0,11$). При цьому сієніти збагачуються як легкими, так і важкими REE і Y та деплетуються Sr і Ba. Порівняно з іншими лужними породами Українського щита досліджувані сієніти відзначаються найбільш високим як відносним (LREE/HREE), так і абсолютним вмістом важких лантанодів, а їхні хондритнормовані спектри REE подібні до таких у рідкіснометалевих пержанських та кам'яномогильських гранітах (з високим відносним вмістом HREE та глибокими негативними Eu-аномаліями).

Ключові слова: рудні сієніти, цирконій, рідкісноземельні елементи, ітрій.

Вступ. Сієніти Українського щита (УЩ) з підвищеним і високим вмістом рідкісних металів як рідкіснометалеві сієніти згадуються у двох публікаціях [7, 10], у деяких інших вони згадуються як гіперсольвусні. Прояви рідкіснометалевих сієнітів на території УЩ відомі в Яструбецькому масиві в 30 км на північний захід від Коростенського плутону, серед пержанських гранітів. Поруч з Яструбецьким масивом розташований Юровський масив титаноносних габроїдів, породи якого (разом з пержанськими гранітами) багато дослідників відносили до коростенського комплексу. Фаяліт-геденбергітові сієніти з підвищеним вмістом рідкісних металів описані на південній околиці Корсунь-Новомиргородського плутону — Великовишківський масив. У Приазовському блоці рідкіснометалеві сієніти Азовського родовища виділені серед фаяліт-геденбергітових сієнітів Південно-Кальчицького масиву.

З масивами згаданих сієнітів пов'язані два родовища багатих руд рідкісноземельних елементів і цирконію (Азовське та Яструбецьке) [1, 7]. На даний час досить докладно вивчено мінералогію цих сієнітів, меншою мірою — геохімію. Зокрема, визначено вміст деяких елементів-домішок (здебільшого Zr, REE, Y) у породах за допомогою хімічного, спектрального та рентгенофлуоресцентного методів аналізу, у мінералах — мікрозондового. Так, наприклад, частково проаналізовано окремі лантанодиди, але не визначено вміст Ta, Hf, Be, W тощо. У цій статті ми наводимо оригінальні результати визначень вмісту, одержані з використанням методу *ICP-MS*, найбільш характерних елементів-домішок, за винятком Li, Re та платиноїдів. За цими результатами виявлено деякі нові геохімічні особливості досліджуваних сієнітів, що дало можливість зробити певні висновки щодо умов їх формування та генезису. Нижче ми називаємо ці сієніти рідкіснометалевими, а не гіперсольвусними. Гі-

© О.В. ДУБИНА, С.Г. КРИВДІК, 2013

персольвусними варто називати лужнопольовошпатові сієніти, що містять пертитові лужні польові шпати, а не окремі виділення калішпату та альбіту. Сієніти з виділеннями типу калішпат-пертит + олігоклаз краще називати двопольовошпатовими (іноді їх називають лужноземельними, сублужними). Якщо вони характеризуються підвищеним або високим вмістом цирконію та рідкісноземельних елементів, їх слід називати рідкіснометалевими. Ми вважаємо, що лужнопольовошпатові гіперсольвусні сієніти є похідними від більш ранніх двопольовошпатових. Особливо яскраво це проявлено на Азовському і, частково, Яструбецькому родовищах. В Азовському родовищі вмісними (довколишніми) є двопольовошпатові сієніти, а рудні — виключно лужнопольовошпатові (гіперсольвусні). В Яструбецькому масиві безрудні ендоконтактові сієніти також містять плагіоклаз, а в центральній частині масиву всі сієніти (у тому числі рудні) належать до лужнопольовошпатових.

Методика дослідження. Всі використані зразки відібрані зі свіжих, незмінених порід та перетерті до пудри. Наведений у таблиці вміст петрогенних оксидів визначено за допомогою класичного силікатного аналізу у лабораторії ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України. Вміст рідкісних, рідкісноземельних та інших елементів-домішок у всіх зразках визначено методом індуктивно-зв'язаної плазми мас-спектрометрії (*ICP-MS*) у *Acte Analytical Laboratories* (Ванкувер, Канада) на приладі *ELAN 9000 ICP-MS*. Підготовлені перетерті зразки порід змішували з $\text{LiBO}_2/\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ флюсом, а потім сплавлювали в тиглі. Охолоджений зразок розчиняли в азотній кислоті *ACS* класу. Також ми частково використовували результати визначення вмісту Y, Sr, Ba, Nb і Zr за допомогою методу РФА.

Геологічне положення та деякі особливості будови масивів рідкіснометалевих сієнітів. Ці питання досить детально викладено в роботах [1, 10, 11, 13], тому тут нагадаємо тільки головні особливості. Двопольовошпатові сієніти займають понад половини досить великого за площею (250 км²) Південно-Кальчицького масиву, до якого належить Азовське родовище. Поодинокі масиви рідкіснометалевих сієнітів розташовані в межах або на окраїнах Коростенського та Корсунь-Новомиргородського анортозит-рапаківігранітних плутонів. З Коростенським плутоном пов'язані також Да-

видківський габро-сієнітовий та Яструбецький сієнітовий масиви та низка проявів егіринових сієнітів у центральній частині плутону. На південній окраїні Корсунь-Новомиргородського плутону виявлено кілька невеликих масивів сієнітів, які об'єднуються у так званий Великовисківський масив (від с. і р. Велика Вись) і один прояв егіринових сієнітів (с. Тернівка). Вік цих сієнітів протерозойський, за останніми визначеннями (за цирконом, отриманим у Сіднейському університеті) вік сієнітів становить, млн рр.: Яструбецького масиву — 1772 ± 6 , Азовського родовища — 1803 ± 6 [1]. Сієніти Південно-Кальчицького і практично всі різновиди Великовисківського масиву належать до двопольовошпатових, а Яструбецького масиву та Азовського родовища — до моношпатових гіперсольвусних. Щоправда, у крайовій ендоконтактовій частині Яструбецького масиву сієніти містять небагато олігоклазу і певною мірою подібні до двопольовошпатових великовисківських та південнокальчицьких.

В Яструбецькому масиві чітко проявлена ритмічна та прихована (мінералогічна) розшарованість, простежена в розрізі потужністю 1500 м за двома глибокими свердловинами (1,0 і 1,5 км) та низкою інших (250—300 м) свердловин. Елементи ритмічної та частково прихованої розшарованості наявні в Азовському штоці сієнітів (однойменному родовищі).

Згідно з нашими попередніми висновками [11], досліджувані рідкіснометалеві сієніти є похідними від анортозит-рапаківігранітних плутонів (сієнітовий тренд їхньої еволюції). Подібні уявлення ще раніше (1970 р.) висловлював П.С. Кармазін [5], який вважав Південно-Кальчицький масив істотно сієнітовим аналогом анортозит-рапаківігранітного плутону.

Умови залягання та наявні геохронологічні дані цілком узгоджуються з такими висновками.

Хімічний та мінеральний склад сієнітів детально розглянуто у публікаціях [1, 11], тому відмітимо тільки особливості мінерального та хімічного складу порід, які необхідні для задовільної інтерпретації отриманих і наведених нижче даних щодо розподілу елементів-домішок у досліджуваних сієнітах.

За співвідношенням і характером польових шпатів, як відмічалось вище, можна виділити двопольовошпатові (калішпат-пертит + олігоклаз) і лужнопольовошпатові (гіперсольвусні) сієніти. Серед останніх переважають сієніти з

нелужними фемічними мінералами (фаяліт, геденбергіт, гастингсит, аніт), підпорядковане значення мають лужні різновиди сієнітів з егірином та рибекітом, які виявлено тільки в Яструбецькому масиві (так зване центральне ядро). У цьому ж масиві наявні проміжні між лужнопольовошпатовими (сублужними) і лужними сієніти з такими мінералами, як гастингсит з підвищеним щодо стехіометричного вмістом натрію, тараміт, інколи ферокатофорит та проміжні між лужними та кальцієвими амфіболи. В цих же сієнітах спорадично спостерігається геденбергіт з підвищеним вмістом егіринового міналу або егірин-геденбергіт (в останньому випадку сієніти, очевидно, слід відносити до лужного ряду). У сієнітах Яструбецького масиву не було виявлено фаяліту, хоча в деяких ендоконтактних сієнітах спостерігався мінерал типу боулінгіт-ідингсит, що, можливо, утворився як псевдоморфоза по фаяліту.

Існують уявлення про те, що сієніти Яструбецького масиву формувалися в умовах вищої фугітивності кисню, що зумовило значне окиснення заліза і перешкоджало кристалізації фаяліту [1]. Імовірніше, що сієніти Яструбецького масиву є більше диференційованими, ніж фаялітові південнокальчицькі, у тому числі азовські, та великовисківські. Зрештою, фаяліт відсутній і в біотитових кварцових сієнітах Азовського родовища, які залягають над рудоносними, зокрема фаялітвмісними сієнітами. Наведені нижче геохімічні особливості не суперечать таким поглядам.

Усі сієніти містять гранично високозалісті фемічні мінерали. Лише в Давидківському масиві піроксени сієнітів дещо менш залісті (80—92 %) і на діаграмі Хесса попадають в поле ферогеденбергіту, рідше геденбергіту, або розташовуються у приграничній області феросаліт-геденбергіт-ферогеденбергіту. До того ж ці піроксени виявилися більш титанистими (їх називають титанистими ферогеденбергітами або титанистими фероавгітами) і в шліфах вони, на відміну від зелених геденбергітів з інших масивів сієнітів, мають коричнювате забарвлення. Проте нерідко по краях таких коричнюватих зерен нарастають облямівки зеленого піроксену егірин-геденбергітового складу ($3,3 \text{ Na}_2\text{O}$ і $37 \% \text{ Fe}_2\text{O}_{3\text{зар}}$) [11]. Є підстави вважати, що сієніти Давидківського масиву є найменше, а сієніти Яструбецького масиву найбільше диференційованими, ніж інші сіє-

ніти (Південно-Кальчицького і Великовисківського масивів).

Серед рідкіснометалеви́х сієнітів переважають лейко- та мезократові кварцвмісні або безкварцові різновиди, проте варіації вмісту польових шпатів, фемічних мінералів і кварцу досить широкі. У розшарованих серіях сієнітових інтрузій спостерігається чергування лейко- і мезократових з меланократовими сієнітами. Інколи трапляються голомеланократові кумуляти майже без польових шпатів, які, наприклад у Яструбецькому масиві, складаються з біотиту, амфіболу і піроксену зі значною домішкою циркону. Зі збільшенням кількості кварцу сієніти набувають складу лужнопольовошпатового з біотитом граніту (Азовське родовище) або лужного граносієніту і граніту з егірином і рибекітом (Яструбецький масив).

Подібно до мінерального складу, хімічний склад сієнітів також коливається в широких межах — від основних (50 % SiO_2) до середніх (55—60 % SiO_2) і кислих (68 % SiO_2) порід, а кумуляти можуть бути формально "ультраосновними" (42 % SiO_2). Проте всі ці породи зберігають високу залістість, як це властиво сієнітам.

Сієніти належать до K-Na серії, вміст K_2O і Na_2O в них приблизно однаковий або частіше вміст K_2O трохи вищий. Чисто калієвий мікроклін мають тільки пізніші прожилки (з карбонатом, сульфідами, іноді лужними егірином і рибекітом, бастнезитом) в Яструбецькому масиві. Процесів альбітизації та альбітових прожилків у сієнітах не спостережено.

Особливістю складу досліджуваних сієнітів, окрім високої залістості породи і фемічних мінералів, є високий вміст цирконію (зазвичай понад 0,15 %), а також підвищений і високий вміст REE, мінерали яких представлені ортитом, бритолітом, бастнезитом, рідше чевкінітом. Кумуляція кристалів ортиту, бритоліту та циркону призводить до утворення покладів багатих руд Zr, REE і Y (Азовське і Яструбецьке) [1, 7]. Дещо нижчий вміст Zr і REE в сієнітах Давидківського масиву, які, очевидно, є менше диференційованими (більш "примітивними"). Відмітимо лише, що в цих сієнітах є два мінерали цирконію — циркон і баделеїт (у сієнітах інших масивів циркон є практично єдиним мінералом-концентратом цирконію), хоча баделеїт як пізніший мінерал описаний у рудних сієнітах Азовського родовища [1].

У Коростенському і Корсунь-Новомиргородському плутонах є жильні, а також незначеної форми егіринові сієніти, які дещо нагадують егірин-рибекітові сієніти Яструбецького масиву. Їхні генетичний і просторовий зв'язки з цими геденбергітовими і фаялітовими сієнітами не з'ясовано. Здебільшого вони мають значно нижчий вміст Zr, хоча вміст REE в деяких проявах (с. Гута Потіївка, Коростенський плутон) може досягати таких же значень, як і в двопольовошпатових рудноносних сієнітах Південно-Кальчицького масиву. У таблиці наведено склад типового егірин-геденбергітового сієніту с. Гута Потіївка. В деяких проявах поблизу селищ Гута Потіївка, Ставки, Ставище вміст Zr досягає 1000 ppm, у егіринових сієнітах Корсунь-Новомиргородського плутону (с. Тернівка) — лише до 250 ppm.

Відмітимо ще одну цікаву мінералогічну особливість сієнітів: для двопольовошпатових характерними акцесорними мінералами є ільменіт та апатит, кількість яких різко зменшується в моношпатових гіперсолъвусних (аж до практично повного зникнення апатиту). У лужнопольовошпатових сієнітах замість апатиту кристалізується його силікатний рідкісноземельний аналог — бритоліт. Зауважимо, що подібне спостережено і в Ожтябрському масиві, де в пізніх диференціатах (егіринові фойяїти, маріуполіти) кристалізується бритоліт.

Для гіперсолъвусних сієнітів характерним акцесорним (інколи породотворювальним) мінералом є флюорит (Азовське і Яструбецьке родовища). Роль фтору в формуванні рідкіснометалевого зруденіння обговорювалася раніше [10]. Деякі автори вважають, що комплекси фтору є транспортерами REE та Zr [12], тоді як, згідно з експериментальними даними [6], фтор осаджує ці елементи.

Геохімічні особливості (концентрація та розподіл елементів-домішок). Серед головних геохімічних особливостей досліджуваних сієнітів виділяються такі: 1 — високий вміст Zr, Hf, REE, частково Y, концентрація яких зростає в лужнопольовошпатових сієнітах (особливо REE); 2 — зі збільшенням ступеня диференційованості сієнітів (від двопольовошпатових до лужнопольовошпатових і лужних) знижується вміст Sr і Ba та поглиблюються негативні Eu-аномалії (Eu/Eu* змінюється від 1,26 до 0,05); 3 — на тлі високої концентрації Zr і REE сієніти загалом мають порівняно невисо-

кий вміст Nb і Ta, проте їх концентрація збільшується у кварцових різновидах сієнітів (Яструбецький масив); 4 — інші літофільні рідкісні елементи (Rb, Be, Th, U, W) розподілені не закономірно, хоча намічається зростання їхньої концентрації в більш диференційованих різновидах сієнітів (таблиця).

Цирконій і гафній. Досліджувані сієніти є найбагатшими на цирконій і геохімічно споріднений з ним гафній магматичними породами в межах УЩ. Лише в деяких різновидах маріуполітів зафіксовано такий же (до 1,54 % ZrO₂) високий вміст цих елементів, а у фойяїтах і лужних сієнітах Ожтябрського масиву Zr і Hf значно менше. За рівнем концентрування Zr і Hf рідкіснометалеві сієніти подібні, наприклад, до аґпайтових фельдшпатоїдних сієнітів Ловозерського та Ілімаусацького масивів, де цирконієвий мінерал представлений переважно евідіалітом. Сієніти з таким вмістом Zr (0,5 %) та йотуніти (0,7 % Zr) описано на Алданському щиті в Омолонському та Коларівському масивах [16]. Як зазначено раніше [10, 11], у таких габро-сієнітових та суттєво сієнітових масивах, як Південно-Кальчицький, Яструбецький та Великовисківський, Zr і Hf нагромаджуються до рудних значень концентрації тільки в сієнітах — проміжних диференціатах між габроїдами і гранітами, що можна пояснити досягненням межі розчинності Zr у трахітовому розплаві. Так, наприклад, вміст Zr (а також REE) значно знижується в кварцових сієнітах (з рибекітом та егірином) в Яструбецькому та в біотитових кварцових сієнітах Азовського родовища порівняно з більш ранніми сієнітами з гастинґситом, геденбергітом, фаялітом (таблиця) [1, 7]. Слід зауважити, що за кількістю кварцу і хімічним складом порід (до 68 % SiO₂) пізніші сієніти можуть переходити до гранітів (таблиця) [1, 8, 11].

Вміст і розподіл Hf в досліджуваних цирконах досить однорідний і становить близько 1 % HfO₂ [1]. Виходячи з наведених даних (таблиця), варіації значення Zr/Hf у сієнітах досить суттєві — від 43 до 55 в двопольовошпатових сієнітах, до 28—30 в лужнопольовошпатових і лужних, хоча у багатих на циркон рудних сієнітах досягає 58 (таблиця). Можна припустити, що в лужних і збагачених кварцом сієнітах (гранітах) збільшується вміст Hf в цирконах, як це властиво гранітам. Проте для остаточного висновку необхідні додаткові геохімічні дослідження як сієнітів, так і цирконів з них.

Хімічний склад (мас. %) та вміст елементів-домішок (ppm) в рідкіснометалевих сієнітах
Chemical composition (wt. %) and concentration of trace elements (ppm) in the rare-metal syenites

Номер аналізу	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Номер зразка	79-16	88-7	305/203	52-Т-47	67-161	442/3190	23С-159	23С-258.2	23С-760,6	23С-902,3	158/860	228/809	84-15/2
SiO ₂	59,78	50,47	53,41	60,81	44,98	56,16	66,89	68,41	47,20	61,10	59,56	59,27	63,29
TiO ₂	0,62	1,71	1,33	0,04	0,26	0,91	0,20	0,12	0,74	0,03	0,57	1,61	0,52
Al ₂ O ₃	17,15	11,67	14,18	20,21	16,51	16,16	15,56	15,22	13,80	17,86	14,99	12,83	14,05
Fe ₂ O ₃	7,13	2,97	3,36	1,44	4,40	10,70	0,76	0,99	2,00	0,00	10,05	0,12	8,34
FeO	—	17,28	9,77	0,86	8,29	—	3,45	1,87	11,70	1,36	0,17	12,24	—
MnO	0,15	0,48	0,21	0,05	0,37	0,18	0,05	0,04	0,17	0,02	—	0,15	0,07
MgO	0,21	0,57	0,58	0,62	0,99	0,41	0,24	0,36	0,98	0,24	0,06	1,08	0,25
CaO	3,24	6,72	4,93	0,70	2,56	3,23	1,12	0,57	4,80	0,78	2,60	3,86	1,47
Na ₂ O	4,88	3,16	3,91	5,10	2,60	4,34	5,08	5,42	4,24	7,10	5,01	3,3	8,58
K ₂ O	5,66	3,30	4,68	3,80	2,90	6,29	5,14	5,24	4,52	4,00	5,71	4,1	2,65
P ₂ O ₅	0,12	0,46	0,35	0,04	0,06	0,13	0,08	0,06	0,14	0,11	0,06	0,4	0,07
ZrO ₂	—	—	—	6,24	10,36	—	0,15	0,14	4,90	6,10	—	—	—
CO ₂	0,11	0,36	0,21	—	0,74	0,42	0,18	0,29	1,11	0,25	0,15	0,1	0,06
F	—	—	—	—	—	0,03	0,44	0,21	0,78	0,13	—	—	—
В. п. п.	0,50	0,48	1,36	—	—	0,70	0,76	0,93	2,87	0,59	0,80	0,47	0,5
S	<0,02	0,08	0,19	0,02	0,08	<0,02	0,00	0,10	0,08	0,02	<0,02	0,05	<0,02
Сума	99,49	99,71	98,57	99,93	95,10	99,66	100,10	99,97	100,03	99,69	99,55	99,76	99,81
Na + K/Al	0,83	0,75	0,81	0,62	0,45	0,86	0,89	0,96	0,86	0,90	0,96	0,77	1,21
Fe/(Fe + Mg)	0,94	0,95	0,93	0,66	0,87	0,93	0,91	0,81	0,89	0,76	0,99	0,86	0,94
Ni	0,80	2,60	—	7,70	4,90	2,30	2,50	2,40	1,90	2,50	2,70	5,40	3,10
Sn	<1	<1	—	4	5	19	9	29	45	4	<1	<1	7
Sc	6,00	—	—	—	—	33,00	—	—	—	—	6,00	—	9
V	<8	<8	10	<8	<8	<8	<8	<8	<8	<8	<8	25	15
W	<0,5	0,60	—	1,30	0,70	7,80	2,90	9,80	5,50	2,10	<0,5	<0,5	0,6
Be	2	<1	—	1	<1	11	30	30	33	20	3	2	5
Co	2,20	2,40	14	0,70	0,40	2,90	0,60	0,40	0,90	<0,20	0,30	9,40	3,50
Cs	0,50	0,30	—	0,20	0,60	10,90	7,00	1,70	15,60	0,80	0,40	0,30	0,90
Ga	28,70	25,20	14	37,50	41,60	42,80	61,70	65,80	58,40	38,80	33,90	22,7	46,5
Mo	1,70	2,60	—	0,80	1,50	4,60	3,60	24,90	3,90	4,70	5,00	1,40	0,40
Cu	15,40	17,90	16	16,10	7,70	13,00	6,50	12,00	4,60	7,10	43,00	40,1	5,1
Pb	2,40	1,00	15	6,20	13,70	29,30	30,30	9,40	16,20	16,40	6,00	2,20	3,1
Zn	61	73	173	14	107	169	152	21	573	30	123	136	17
As	<0,5	<0,5	—	0,60	<0,5	1,00	0,50	1,00	0,70	0,60	0,60	<0,5	<0,5
Cd	<0,1	<0,1	—	0,40	0,30	0,50	0,60	0,10	1,70	0,50	0,40	0,10	<0,1
Hg	0,66	0,30	—	0,06	0,06	0,44	0,21	0,24	0,33	0,14	0,62	0,49	0,08
Tl	<0,1	<0,1	—	<0,1	0,20	1,80	1,50	0,60	4,20	0,30	<0,1	<0,1	<0,1
Se	<0,5	<0,5	—	0,60	3,30	1,30	0,60	0,50	1,50	1,40	<0,5	<0,5	<0,5
Rb	90,4	81,3	105	112,4	179,8	287,5	420,7	403,1	514,6	164,7	129,4	84,2	117,3
Ba	1708	768	2011	28	52	1515	56	47	4	4	65	1392	560
Sr	332,8	104,9	209	13,6	13,8	93,0	9,3	5,3	6,5	4,3	9,2	219,1	73,3
Nb	75,10	47,30	33	34,80	41,60	184,00	286,80	400,70	612,60	54,90	124,00	58,2	30
Ta	3,30	2,30	—	4,70	3,70	8,40	15,60	15,50	19,00	4,30	4,40	2,50	1,9
Zr	1672	1903	507	>50000	>50000	2953	1071	852	32960	36346	2314	709	522,3
Hf	32,50	34,30	—	2179	1637	68,20	35,60	30,40	571,30	637,70	46,40	15,5	13,2
Y	24,50	24,60	62	625,30	623,70	198,90	173,70	218,90	646,20	466,70	62,20	39,3	65,7
La	96,80	45,60	66,0	532,90	1129	281,10	345,50	268,40	547,60	54,70	198,30	59,40	74,2
Ce	197,8	106,8	167,0	1130	2250	585,5	553,5	434,6	1100	105,7	412,1	133,6	167,4
Pr	23,66	13,12	21,0	120,00	264,20	67,86	45,97	38,24	107,80	8,83	47,88	16,94	18,91
Nd	91,50	56,00	80,6	449,80	975,40	248,40	136,90	118,30	339,90	27,60	181,30	70,10	70,5
Sm	13,31	10,05	17,8	68,91	153,90	44,89	19,62	23,79	55,57	6,37	28,90	13,56	13,02
Eu	4,42	3,68	4,40	4,23	9,38	5,16	0,69	0,88	0,97	0,30	1,35	2,33	1,13
Gd	8,69	7,92	13,90	64,62	132,60	38,61	19,01	25,33	54,70	11,95	20,53	11,95	11,54
Tb	1,05	1,06	2,00	11,62	19,79	6,10	3,33	5,50	11,28	4,18	2,59	1,52	1,84
Dy	5,07	5,45	12,00	86,40	117,20	37,83	22,78	38,73	84,94	44,27	14,28	8,39	10,78
Ho	0,86	1,10	2,50	27,00	28,97	7,57	5,82	9,23	24,73	16,88	2,51	1,48	2,07
Er	2,51	3,09	6,40	107,80	94,81	22,54	20,77	29,87	93,14	74,59	6,79	4,12	5,86
Tm	0,39	0,48	1,00	19,40	16,03	3,52	3,85	4,85	17,72	15,25	1,10	0,54	1,00
Yb	2,83	3,64	6,50	141,20	109,50	23,92	28,21	30,97	132,40	118,20	8,10	3,60	6,40
Lu	0,51	0,70	1,00	26,10	19,62	3,66	4,55	4,52	23,95	22,01	1,32	0,57	0,96

Номер аналізу	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Номер зразка	79-16	88-7	305/203	52-T-47	67-161	442/3190	23C-159	23C-258,2	23C-760,6	23C-902,3	158/860	228/809	84-15/2
Th	4,80	1,80	9,00	54,10	72,40	31,30	90,50	79,50	81,50	62,60	24,60	2,00	16,10
U	0,70	0,70	—	46,60	35,00	7,90	30,50	21,20	55,30	56,60	2,10	0,30	3,20
Eu/Eu*	1,26	1,26	0,85	0,19	0,20	0,38	0,11	0,11	0,05	0,11	0,17	0,56	0,28
REE	449	259	402	2790	5320	1377	1211	1033	2595	511	927	328	386
La/Yb	34	13	10	4	10	12	12	9	4	0,41	24	16,5	12
(Yb/Y) _N	1,13	1,44	1,02	2,20	1,71	1,17	1,58	1,38	2,00	2,47	1,27	0,83	0,95
(Lu/Y) _N	1,33	1,82	1,03	2,66	2,01	1,17	1,67	1,32	2,37	3,01	1,35	0,86	0,93

П р и м і т к а. 1, 2 — фаяліт-геденбергітові двопольовошпатові сієніти Південно-Кальчицького масиву (Кальчицький кар'єр); 3 — сієніт Давидківського масиву; 4, 5 — рудні сієніти Азовського родовища; *сієніти Яструбецького масиву*; 6 — ендоконтактовий; 7 — верхньої розшарованої серії; 8 — лужний "центрального ядра"; 9, 10 — рудні; 11, 12 — сієніти Великовисківського масиву; 13 — егіриновий сієніт с. Гута Потіївка (Коростенський плутон).

N o t e. 1, 2 — two-feldspathic fayalite-hedenbergite syenite of Pivdenny Kalchuk massif (Kalchuk quarry); 3 — syenite of the Davydky massif; 4, 5 — ore syenites of the Azov deposit; *syenites Yastrubetsky massif*; 6 — endocontact; 7 — of the upper layered zone; 8 — alkaline of the "central core"; 9, 10 — ore; 11, 12 — syenite of the Velyka Vyska massif; 13 — aegirine syenite of the Guta Potiyivka village (Korosten pluton).

Рідкісноземельні елементи та ітрії. Досліджувані сієніти, особливо їхні лужнопольовошпатові різновиди, належать за концентрацією REE та Zr до найбільш збагачених ними магматичних порід у межах УЩ. В Азовському родовищі у так званих такситових сієнітах зосереджені поклади багатих REE-Zr руд [1]. Як і Zr, REE концентруються в проміжних між габроїдами і кварцовими сієнітами (гранітами) лужнопольовошпатових сієнітах. Концентрування Zr, REE і Y може бути сумісним або Zr окремо (рис. 1). Безцирконієвих рідкісноземельних руд в зв'язку з цими сієнітами не виявлено. Очевидно, багаті REE-Zr руди починають формуватися дещо раніше цирконієвих з невисоким вмістом REE. Це значною мірою підтверджується також мінералого-петрографічними спостереженнями. Так, в рудних сієнітах Азовського родовища циркони містять включення бритоліту [1], одного з головних мінералів REE. Бритоліт також часто спостерігається як включення в гастингситі. Можливо, цим пояснюється виявлення в Яструбецькому масиві тільки багатих цирконієвих руд (Zr-REE руди, ймовірно, залягають глибше цирконієвих).

Загальною тенденцією досліджуваних сієнітів є зменшення вмісту REE зі збільшенням кремнезему. Таке зменшення вмісту REE (а також Zr) у пізніших кварцових сієнітах і гранітах порівняно з сієнітами ніби-то не зовсім узгоджується з принципом кристалізаційної диференціації (концентрування несумісних елементів у кінцевих диференціатах). У даному

випадку це пояснюється насиченням REE і Zr сієнітових (проміжних) розплавів і масовою кумуляцією їхніх мінералів (циркон, бритоліт, ортит) з утворенням багатих руд Zr, REE, Y.

Як відмічено раніше [10, 11], геохімічна Zr-REE спеціалізація досліджуваних сієнітів починає проявлятися вже на етапі виникнення двопольовошпатових плагіоклаз-калішпатових сієнітів (Південно-Кальчицький, Великовисківський масиви, ендоконтактова частина Яструбецької інтрузії).

Рідкісноземельні елементи у досліджуваних сієнітах містять значно більше важких лантанодів, ніж інші лужні породи та карбонати УЩ. Лінії хондритнормованих спектрів REE (рис. 2) двопольовошпатових сієнітів мають незначний нахил до важких лантанодів (HREE), у лужнопольовошпатових між Gd та Lu спостерігаємо нахил у протилежний бік (від Lu до Gd) (рис. 2). Хоча у складі REE переважає церієва підгрупа, проте частка ітрієвої становить 6—10 % [1]. Основна маса церієвих REE входить до складу бритоліту (та продуктів його заміщення) і ортиту, частково чевкініту, а ітрії і важкі лантаноді — до циркону. Крім того, в Азовському родовищі існує пізня генерація збагаченого ітрієм бритоліту [1]. Тому в багатих на циркон сієнітах відбувається збагачення Y і HREE, що відображається на спектрах REE (рис. 2).

У сієнітах зі зростанням інтенсивності їх диференційованості та збільшенням вмісту Zr і REE відбувається паралельне збільшення вмісту Y і HREE. Це відображається і на гра-

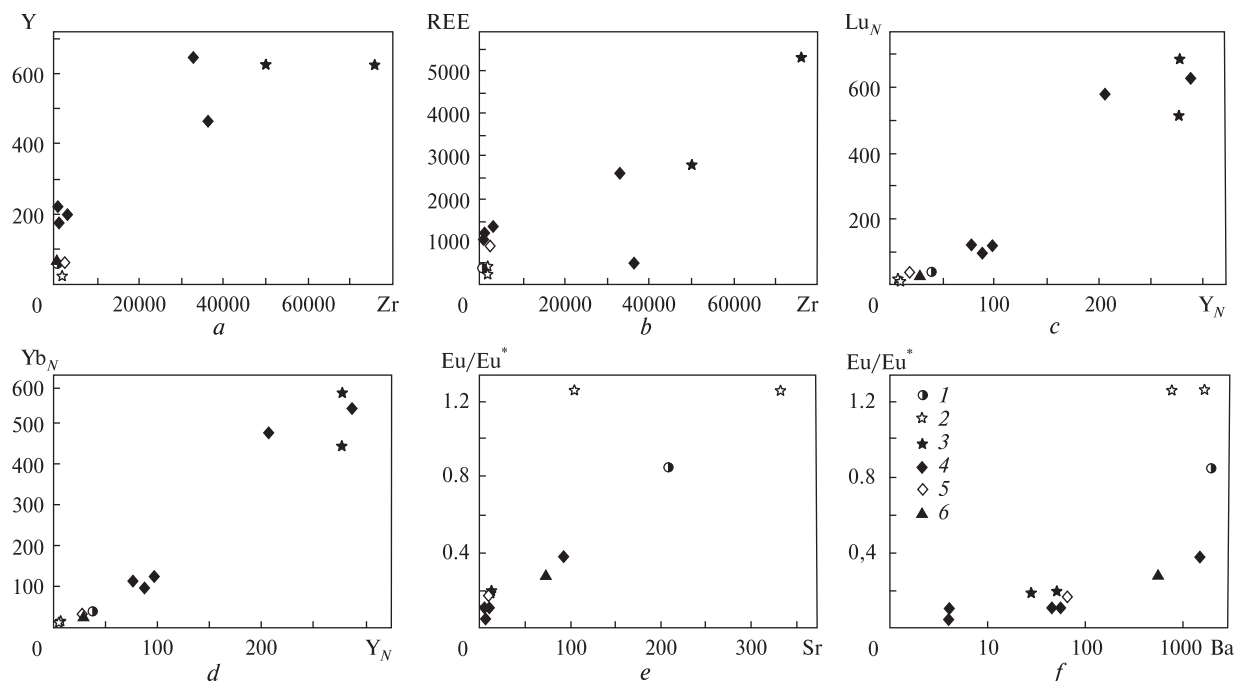


Рис. 1. Співвідношення між концентраціями рідкісних і рідкісноземельних елементів та Eu/Eu^* в рідкіснометалевих сієнітах. Масиви, прояви: 1 — Давидківський, 2 — Південно-Кальчицький, 3 — Азовське родовище, 4 — Яструбецький, 5 — Великовисківський; 6 — егіринові сієніти с. Гута Потіївка

Fig. 1. Correlation between concentrations of rare and rare-earth elements and Eu/Eu^* in the rare-metal syenites. Occurrences, massifs: 1 — Davydky, 2 — Pivdenny Kalchyk, 3 — Azov deposit, 4 — Yastrubetsky, 5 — Velyka Vyska; 6 — aegirine syenite of Guta Potiyivka

фіках співвідношення $(Yb/Y)_N$ і $(Lu/Y)_N$, де чітко проявлена позитивна кореляція між значеннями їх вмісту.

Виявлено, що величина і знак Eu -аномалії в спектрах REE залежать від ступеня диференційованості сієнітів. У двопольовошпатових сієнітах (Південно-Кальчицький масив) ця аномалія позитивна $Eu/Eu^* = 1,26$, у сієнітах Давидківського масиву — $0,85$, а в сієнітах ендоконтактової частини Яструбецького масиву — поглиблюється до $0,38$, тоді як у лужнопольовошпатових і лужних сієнітах вона досягає найнижчого значення — $0,05$ ($0,05-0,20$). Європієва аномалія загалом поглиблюється зі збільшенням вмісту REE (рис. 2), проте переважно залежить від вмісту стронцію в породі (рис. 1). Такі ж залежності виявлено і в інших лужних породах УЩ. Зрештою, як і підвищення концентрації REE, так і пониження вмісту Sr і Ba (до $4-5$ ppm кожного) пов'язано зі ступенем фракціонування розплавів.

У одній з наших попередніх публікацій було показано, що з різким зменшенням концентрації Sr в апатиті з сієнітів Яструбецького і Великовисківського масивів (як і у породі)

змінюється (зростає до $0,858$) і значення $^{87}Sr/^{86}Sr$ в цьому мінералі [9].

Спектри REE досліджуваних сієнітів (особливо з глибокими Eu -аномаліями) найбільше подібні до спектрів REE пержанських і кам'яногильських гранітів [4] (рис. 2), але в останніх рівень концентрування REE і Y значно нижчий, ніж у рудних різновидах сієнітів.

Стронцій і барій. Ми частково торкалися геохімії цих елементів вище, розглядаючи REE, а також у попередніх публікаціях [7]. Зауважимо лише, що вміст Sr і Ba корелює з концентрацією інших елементів-домішок і залежить від ступеня диференційованості сієнітів. У двопольовошпатових (з олігоклазом) сієнітах вміст Sr — 400 , а Ba — >1300 ppm, у лужнопольовошпатових і лужних різновидах цих порід він знижується до $4-5$ ppm (таблиця). Особливо це помітно під час порівняння ендоконтактових (менш диференційованих) та сієнітів внутрішніх частин Яструбецького масиву [7, 11]. Такий розподіл цих елементів спостерігається і в Октябрському масиві (спрямоване зменшення їхньої концентрації від ранніх до пізніх диференціатів). Загалом, зі

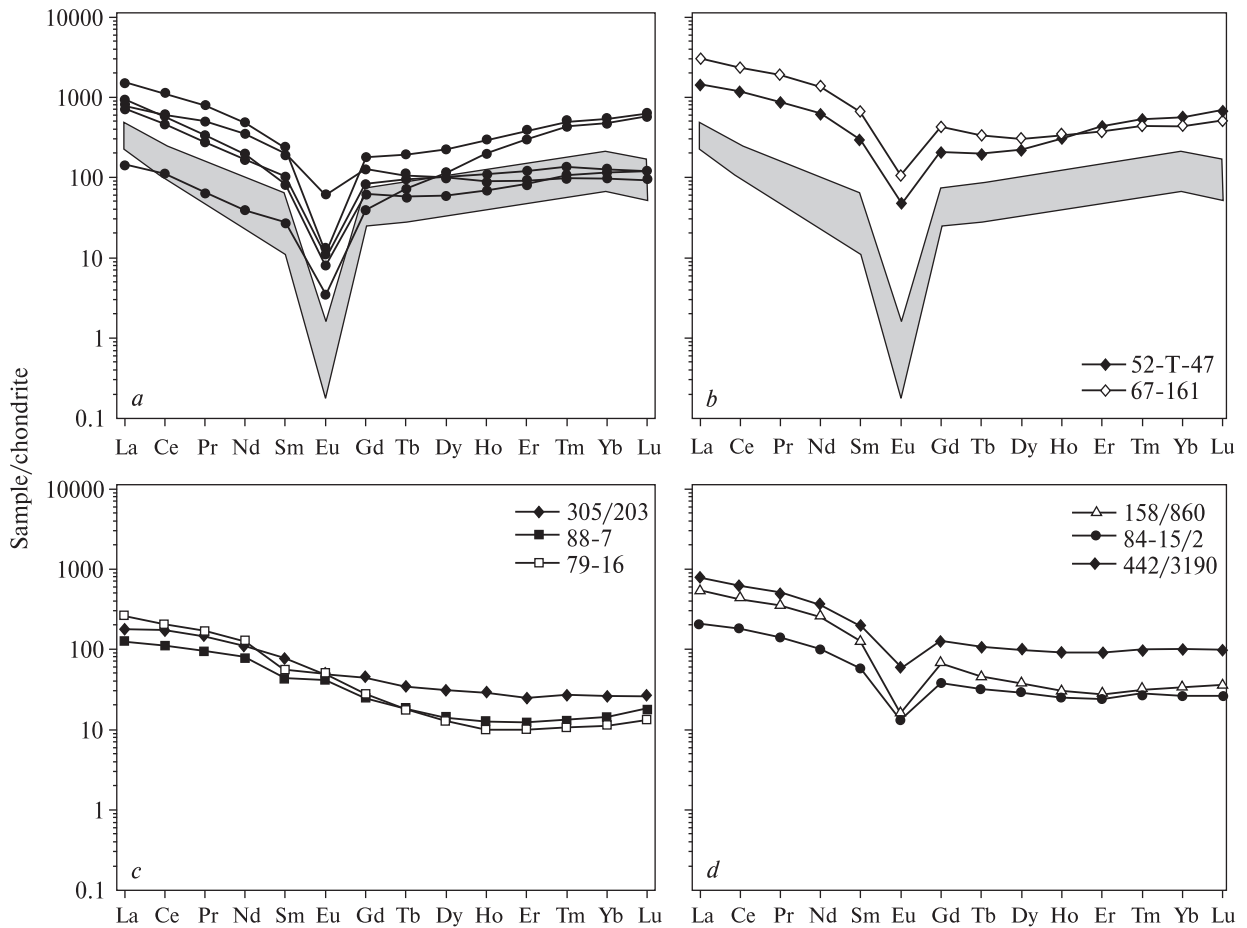


Рис. 2. Хондритнормовані спектри рідкісноземельних елементів у сієнітах: *a* — Яструбецький масив (сіре поле відповідає REE спектрам пержанських гранітів [4]); *b* — Азовське родовище; *c* — сієніти Давидківського та Південно-Кальчицького масивів; *d* — сієніт Великовисківського й ендоконтактовий сієніт Яструбецького масиву та прояву с. Гута Потіївка

Fig. 2. Chondrite-normalised patterns of REE in the syenites: *a* — Yastrubetsky massif (gray field corresponds to REE patterns of Purga granites [4]); *b* — Azov deposit; *c* — syenites of Davydky and Pivdenny Kalchyk massifs; *d* — syenite of Velyka Vyska and endocontact syenite of Yastrubetsky massifs and Guta Potiyivka occurrence

збільшенням інтенсивності фракціонування і одночасним зниженням концентрації Sr і Ва відбувається зміна значення Eu/Eu^* : в менш диференційованих сієнітах з підвищеним вмістом Sr воно перевищує одиницю, а в збагачених на REE і Zr та збіднених на Sr сієнітах — понижується до 0,05, хоча є деякі відхилення від цього тренду (рис. 1).

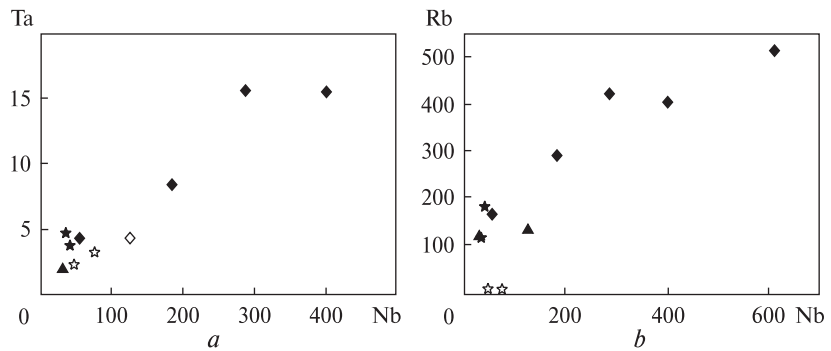
Ніобій і тантал є індикаторними елементами лужних порід, при цьому вміст Nb завжди вищий. Досліджувані сієніти мають дещо нижчі значення концентрації цих елементів, ніж можна було б очікувати, виходячи з високого вмісту Zr і REE (рис. 3). Проте, як видно з таблиці, в Яструбецькому масиві сієніти збагачені Nb (до 613 ppm, за даними [7] — до 640) порівняно з сієнітами Азовського родовища. В останньому так звані такситові сієніти, які

не включено в таблицю, також збагачені Nb (до 530, в середньому — 224 ppm [7]). Високий вміст Nb (480 ppm) було зафіксовано за допомогою методу РФА в одному з сієнітів Великовисківського масиву. Цей сієніт має високий вміст ільменіту (3,20 % TiO_2 у породі), який розглядається як кумулятивний мінерал. Загалом же сієніти Великовисківського масиву характеризуються підвищеним вмістом Nb (40–480 ppm) [8]. У сієнітах Яструбецького масиву було проаналізовано один з ніобатів — Y-фергусоніт з досить високим вмістом W (до 3,3 % WO_3 [11]). Ніобати зафіксовано й у сієнітах Азовського родовища, але їх не проаналізовано.

Усі сієніти характеризуються позитивною кореляцією Nb і Ta, а для Яструбецького масиву також спостережено пропорційне зростання

Рис. 3. Співвідношення значень концентрації елементів: *a* — Nb і Ta, *b* — Nb і Rb в рідкіснометалевих сієнітах УЩ

Fig. 3. Correlation of concentration values of elements: *a* — Nb and Ta, *b* — Nb and Rb in the rare-metal syenites of USh



концентрації Nb і Sn. Крім того, за отриманими даними, простежується досить чітка позитивна кореляція між вмістом Nb і Rb, що пояснюється зростанням концентрації цих елементів зі збільшенням інтенсивності диференціації.

Виходячи з наявних результатів інших досліджень (спектральні та РФА визначення) та літературних даних [7, 8], можна зробити попередній висновок про те, що концентрація Nb загалом зростає в пізніших кварцових лужнополювошпатових і лужних сієнітах та гранітах Яструбецького та Південно-Кальчицького масивів (зокрема, Азовському родовищі).

Рубідій є характерним елементом Na-K сієнітів, входить переважно в калішпат і слюди. Чіткої залежності між валовим вмістом K і Rb в породах не спостерігається (таблиця). Можна лише відмітити, що максимальний вміст Rb (515 ppm) зафіксовано в меланократовому біотитовому сієніті Яструбецького масиву (раніше наводилося 750 ppm [7]). У цій же пробі (єдиній) визначено високий вміст Cs (16 ppm) і найвищу концентрацію Nb і REE. Це, очевидно, може свідчити про те, що у досліджуваних сієнітах біотит містить більше Rb (і Cs), ніж калішпат.

Берилій. Цей елемент більше властивий гранітам, проте в деяких масивах лужних порід (наприклад, Лімаусак) берилієві мінерали трапляються порівняно часто. З проаналізованих нами проб тільки в сієнітах Яструбецького масиву постійно фіксувався Be в ендоконтактовому сієніті — 11 ppm, в сієнітах центральної частини масиву — 20—33 (таблиця). У цьому масиві геологами-виробничниками відмічено сієніти з підвищеним вмістом Be та наявністю його мінералів (зафіксовано гентгельвін). Принагідно зауважимо, що так звані пертозити с. Перга з берилієвою мінералізацією можуть бути жильними сієнітами (їх вважають метасоматитами [2, 14]).

Радіоактивні елементи (Th, U) є характерними елементами-домішками лужних порід, в яких частіше Th переважає над U. Хоча в деяких пробах підвищені концентрації цих елементів майже однакові. Як і передбачено, більш диференційовані різновиди сієнітів (з мінімальними значеннями Eu/Eu*) характеризуються вищими значеннями концентрації цих елементів (Th — до 91, а U — до 57 ppm) (таблиця; рис. 4), мінеральні форми яких не досліджені. Частково вони ізоморфно входять у циркон, бритоїт та ортит, а також можуть утворювати самостійні Zr-Si-Th фази (до 33,5 % ThO₂), зафіксовані у цирконах Яструбецького масиву [11, 15].

Інші елементи-домішки. Серед них можна виділити Ga, W, Sn, які певною мірою характеризують геохімічні та петрологічні процеси утворення сієнітів. Ga є постійним елементом сієнітів (до 65 ppm). Вважають, що він ізоморфно заміщує Al у породоутворювальних мінералах. Цікавим є W, який постійно фіксується в сієнітах Яструбецького масиву (2—10 ppm). Мінеральну форму W не виявлено, але, як відмічено раніше, підвищений вміст його зафіксовано у фергусоніті. В п'яти проаналізованих зразках сієнітів спостережено деяку позитивну кореляцію між вмістом Sn (менш проявлена з W) і Nb (рис. 5). В цих же пробах спостерігається підвищений вміст Sn (до 45 ppm). Таким чином, у сієнітах Яструбецького масиву виявлено підвищений вміст Be, W і Sn — елементів, характерних для цього району (пержанських гранітів, гентгельвінового родовища та низки проявів цих металів) [2, 13, 14].

На загальному тлі спеціалізації розглянутих сієнітів на Zr, REE, Y і частково Nb проявляються деякі регіональні особливості цих порід. Для Азовського родовища та сієнітів Південно-Кальчицького масиву характерна REE-Zr-Y спеціалізація, для Яструбецького масиву

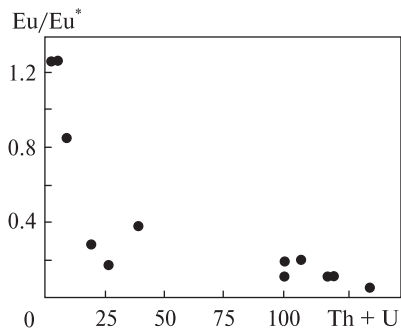


Рис. 4. Співвідношення Eu/Eu^* та значень концентрації Th і U

Fig. 4. Correlation of Eu/Eu^* ratio and Th + U concentration

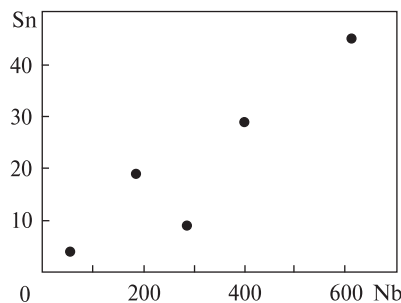


Рис. 5. Співвідношення значень концентрації Sn і Nb в сієнітах Яструбецького масиву

Fig. 5. Correlation of Sn and Nb concentration in syenites of Yastrubetsky massif

ву — Zr-Y-Nb, а для Великови́сківського — переважно REE. Сієніти Давидківського масиву мають не настільки чітку спеціалізацію на Zr і, частково, REE та Nb.

Обговорення результатів та висновки. З викладених вище результатів досліджень видно, що розподіл несумісних елементів-домішок у сієнітах загалом узгоджується з механізмом кристалізаційної диференціації формування масивів габро-сієнітової формації. На проміжних етапах їхнього розвитку, коли з'являються монцосієніти та двопольовошпатові (олігоклаз-калішпатові) сієніти (Південно-Кальчицький масив), ці породи, збагачуючись на Zr, REE і Y, ніби успадковують від габроїдів позитивні або неглибокі негативні Eu-аномалії. Зі зростанням концентрації REE і Zr у більш диференційованих лужнопольовошпатових сієнітах негативна Eu-аномалія поглиблюється (ендоконтактові сієніти Яструбецького масиву), а в кінцевому результаті в рудних і лужних сієнітах вона є найбільш глибокою (Eu/Eu^* досягає значень 0,05—0,11) (рис. 2). При цьому сієніти збагачуються як легкими (церієвими), так і важкими (ітрієвими) REE і Y. Порівняно з іншими лужними

породами УЩ досліджувані сієніти мають найбільш високий відносний (LREE/HREE) і абсолютний вміст важких лантанодів. Спектри REE лужнопольовошпатових сієнітів подібні до таких у пержанських (та кам'яномогильських) гранітах (з високим відносним вмістом HREE та глибокими Eu-аномаліями).

Головною причиною виникнення Eu-аномалій і одночасного зниження концентрації Sr і Ba вважають польовошпатове фракціонування, а от збагачення важкими лантанодами та ітрієм пояснити складніше. Частково це зумовлено кумуляцією кристалів циркону (рудні сієніти), до складу яких входять переважно HREE і Y. Найявні спектри рідкісноземельних елементів рудних сієнітів, в яких спостерігається "підйом" лінії на відрізку Gd — Lu (рис. 2), є сумарними спектрами двох головних асоціацій мінералів-концентраторів REE. З одного боку, це бритоліт та ортит (відрізок лінії La — Eu), а з другого — циркон (відрізок лінії Gd — Lu). Як відомо, лінії спектрів лантанодів у більшості цирконів мають нахил від важких до легких (Lu — La).

Проте в сієнітах є також інші мінерали з високим вмістом Y (пізній бритоліт, інколи ітріаліт), тобто збагачення Y та HREE відбувалося і незалежно від вмісту Zr (або паралельно з кумуляцією останнього). Є підстави вважати, що підвищений вміст HREE та Y у досліджуваних сієнітах зумовлений їхнім генетичним зв'язком з вихідними сублужними або лужними базальтовими магмами (ці сієніти належать до масивів габро-сієнітової формації). У таких масивах, як Давидківський, Південно-Кальчицький і Октябрський, сієніти безпосередньо асоціюють з сублужними габроїдами. Для габроїдів Давидківського масиву характерним є високий вміст калію. Як було показано [11], на прикладі петрохімічних розрахунків, з розплаву основного складу (який відповідає ендоконтактовому габро-діабазу Давидківського масиву) може утворитися до 35 % сієнітового розплаву, наявного в цьому масиві. Власне базальти в протерозойських габро-сієнітових масивах проаналізувати нам не вдалося, оскільки вони, очевидно, були еродованими. Натомість, в зоні зчленування УЩ зі складчастим Донбасом наявні подібні сублужні (лужні) олівінові базальти девонського віку. Ймовірно, диференціатами таких базальтів є також лужні породи (маліньїти, ювіти, ортофіри) Покрово-Кириївського ма-

сиву. Якщо взяти ряд однотипних лужних порід (сієнітів) у Чернігівському, Октябрському і Південно-Кальчицькому (у тому числі Азовське родовище) масивах, то в них поступово збільшується вміст HREE і Y. Як відомо, зі зниженням лужності вихідних глибинних магм — від нефелінітів через сублужні базальти і толеїти — в них спостерігається загальне зниження концентрації LREE та відносне підвищення HREE і "вирівнюються" хондрит-нормовані спектри REE (в толеїтах їхні лінії близькі до горизонтальних). Хоча механізм паралельного підвищення концентрації REE, Ce та Y не з'ясовано, можна припустити важливу роль у цьому процесі фракціонування апатиту, бритоїту і циркону. В останньому відбувалось концентрування HREE і Y, а в інших — переважно LREE. Апатит як один з ранніх мінералів акумулювався в рудоносних (з апатитом та ільменітом) габроїдах, які наявні в Давидківському та Південно-Кальчицькому масивах. Як було показано в попередній публікації [3], в апатиті з цих габроїдів переважають LREE. Акумуляція апатиту в цих породах призводила до їх відносного збагачення HREE. Крім того, в апатитах з цих габроїдів проявляється негативна європейська аномалія, тобто кумуляція апатиту не знижує відносний вміст європію в залишковому розплаві. Цим, очевидно, можна пояснити позитивні Eu-аномалії в пізніших двопольовошпатових сієнітах Південно-Кальчицького масиву.

Раніше [11] висловлено ідею про те, що нефелінові сієніти Октябрського масиву генетично пов'язані з лужними нефелінонормативними базальтами, а досліджувані сієніти (без нефеліну і часто з кварцом) — з базальтами підвищеної лужності, у тому числі і кварцнормативними. Було показано, що, наприклад, габроїди Давидківського масиву не є нефелінонормативними і тому пов'язані з ними сієніти є безнефеліновими, які переходять у кварцові та навіть набувають гранітного складу. Подібними є габроїди Південно-Кальчицького масиву та їхні співвідношення з фаяліт-геденбергітовими сієнітами.

Надалі кумуляція ортиту та бритоїту з сієнітового (трахітового) розплаву також зумовлювала збагачення його HREE і Y, що входили до складу циркону, пізнього бритоїту та інших недостатньо вивчених мінералів.

Хоча вміст Y збільшується разом зі збільшенням вмісту цирконію (циркону) в сієнітах, його

відносний вміст щодо La і Ce залишається високим і в небагатому на Zr (852 ppm) лужному сієніті. Це свідчить про те, що Y та HREE в значній кількості ізоморфно входять і до складу інших, окрім циркону, мінералів, наприклад, бритоїту, бастнезиту. У кварцових сієнітах спостерігається деяке збагачення на ніобій.

Розглянуті сієніти сформувалися у процесі еволюції анортозит-рапаківігранітних плутонів і є відображенням сієнітового тренду їх розвитку. Формування цих сієнітів відбувалося у відновних умовах і за феннеровським або близьким до нього трендом. На відміну від більшості відомих анортозит-рапаківігранітних плутонів світу в Коростенському і Корсунь-Новомиргородському плутонах наявні сієніти як окремі інтрузії (Давидківський, Великовисківський і, очевидно, Яструбецький масиви). Південно-Кальчицький масив має таку ж асоціацію порід, як і в типових анортозит-рапаківігранітних плутонах: високотитанисті габроїди, двопольовошпатові граніти з високозалізістими біотитами і амфіболами, андезиніти — "андезинові анортозити", сієніти. Проте об'ємні співвідношення цих порід значно відрізняються від таких в анортозит-рапаківігранітних плутонах, натомість в цьому масиві значну роль (понад 50 %) відіграють розглянуті сієніти. За хімічним складом мінералів (їх високою залізістістю), геохімічною (фосфор-титановою) спеціалізацією основні породи Південно-Кальчицького масиву подібні до однойменних порід Коростенського і Корсунь-Новомиргородського плутонів. Деякі дослідники (Митрохин, 2011) вказували на подібність цього масиву з анортозит-рапаківігранітними плутонами, а також вважали його суттєво сієнітовим аналогом таких плутонів [11].

Накопичення рідкісних металів (Zr, REE, Y) відбувалося в процесі кристалізаційної диференціації сієнітового розплаву (похідного від сублужних базальтів) з кумуляцією кристалів циркону, бритоїту та ортиту і формуванням багатих руд Zr, REE, Y.

Розглянуті сієніти є специфічними породами і відіграють важливу роль у металогенії рідкісних металів у докембрії УЩ.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Азовское редкоземельное месторождение Приазовского мегаблока Украинского щита (геология, минералогия, геохимия, генезис, проблемы эксплу-*

- атации) / Под ред. А.Н. Пономаренко, А.В. Анциферова. — Донецк: Ноулидж, 2012. — 374 с.
2. *Безпалько Н.А.* Петрологія і акцесорні мінерали гранітів Волині. — К.: Наук. думка, 1970. — 164 с.
 3. *Дубина О.В., Кривдік С.Г., Самчук А.І. та ін.* Закономірності розподілу REE, Y і Sr в апатитах ендегенних родовищ Українського щита (за даними ICP-MS) // Мінерал. журн. — 2012. — **34**, № 2. — С. 80—99.
 4. *Єсипчук К.Е.* Петролого-геохимические основы формационного анализа гранитоидов докембрия. — Киев: Наук. думка, 1988. — 264 с.
 5. *Кармазин П.С.* Приазовский батолит, его структурное и возрастное положение // Геол. журн. — 1970. — № 5. — С. 137—143.
 6. *Когарко Л.Н., Кригман Л.Д.* Фтор в силикатных расплавах и магмах. — М.: Наука, 1981. — 126 с.
 7. *Кривдік С.Г.* Редкометалльные сиениты УЩ // Геохимия. — 2002. — № 7. — С. 707—717.
 8. *Кривдік С.Г., Безсмолова Н.В.* Петрологічні та геохімічні особливості сієнітів Великописківського масиву (Корсунь-Новомиргородський плутон, Україна) // Геол. журн. — 2011. — № 3. — С. 39—45.
 9. *Кривдік С.Г., Дубина О.В., Довбуш Т.І. та ін.* ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr в апатитах із лужних і основних порід Українського щита // Мінерал. журн. — 2011. — **33**, № 3. — С. 55—62.
 10. *Кривдік С.Г., Загітко В.М., Стрекозов С.М. та ін.* Рідкіснометалеві сієніти Українського щита: перспективи пошуків багатих руд цирконію та лантанодів // Там же. — 2000. — **22**, № 1. — С. 62—72.
 11. *Кривдік С.Г., Ткачук В.И.* Петрологія щелочных пород Украинского щита. — Киев: Наук. думка, 1990. — 408 с.
 12. *Мельников В.С., Возняк Д.К., Гречановская Е.Е. и др.* Азовское цирконий-редкоземельное месторождение: минералогические и генетические особенности // Минерал. журн. — 2000. — **22**, № 1. — С. 42—61.
 13. *Металлиди С.В., Нечаев С.В.* Суццано-Пержанская зона (геология, минералогия, рудоносность). — Киев: Наук. думка, 1983. — 136 с.
 14. *Мицкевич Б.Ф., Безпалько Н.А., Егоров О.С. и др.* Редкие элементы Украинского щита. — Киев: Наук. думка, 1986. — 256 с.
 15. *Нечаев С.В., Кривдік С.Г., Крочук В.М. и др.* Циркон из сиенитов Ястребецкого массива (Украинский щит) — индикатор условий их кристаллизации // Минерал. журн. — 1986. — **8**, № 2. — С. 45—56.
 16. *Соляник А.Н., Соляник В.А.* Обогащенные цирконием породы Коларовского анортозитового массива (запад Джугджуро-Становой зоны) // Докл. РАН. — 1997. — **353**, № 6. — С. 805—807.

Надійшла 11.03.2013

А.В. Дубина, С.Г. Кривдік

ГЕОХИМИЯ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ СИЕНИТОВ УКРАИНСКОГО ЩИТА

Рассмотрены геохимические особенности обогащенных Zr, REE и Y сиенитов, формирующихся на заключительных этапах дифференциации анортозит-ра-

пакивигранитных плутонов или габбро-сиенитовых комплексов Украинского щита. Обогащение сиенитов как дифференциатов базальтов HREE, Zr и Nb происходило, очевидно, в процессе кумуляции апатита из основного расплава с образованием титаномагнетит-апатит-ильменитовых рудных габброидов. Формирование этих сиенитов происходило в восстановительных условиях по феннеровскому или подобному тренду, а концентрирование редких металлов — в процессе кристаллизационной дифференциации сиенитового расплава с кумуляцией кристаллов циркона, бритолиита и ортита и формированием богатых руд Zr, REE, Y. С ростом концентрации REE и Zr в сиенитах углубляется отрицательная Eu-аномалия (до Eu/Eu* 0,05—0,11). При этом сиениты обогащаются как легкими, так и тяжелыми REE и Y и деплетируются Sr и Ba. По сравнению с другими щелочными породами Украинского щита в исследованных сиенитах выше как относительное (LREE/HREE), так и абсолютное содержание тяжелых лантаноидов, а их хондритнормированные спектры REE подобны таковым редкометалльных пержанских и каменногильских гранитов (с высоким относительным содержанием HREE и глубокими негативными Eu-аномалиями).

Ключевые слова: рудные сиениты, цирконий, редкоземельные элементы, иттрий.

O.V. Dubyna, S.G. Kryvdik

GEOCHEMISTRY OF RARE-METAL SYENITES OF THE UKRAINIAN SHIELD

Geochemistry of the Zr-, REE- and Y-enriched syenites are considered in the paper. These rocks were formed at the final stages of differentiation of anorthosite-rapakivi granite plutons or gabbro-syenite complexes of the Ukrainian Shield (USh). The enrichment of syenites as basalt differentiates in HREE, Nb and Zr proceeded apparently in the process of apatite cumulation from the basic melt with formation of titanomagnetite-apatite-ilmenite ore-bearing gabbroids. Formation of these syenites took place in reduction conditions by the Fenner or close to it trend. Concentration of rare metals occurred during the crystallization differentiation of syenite melt and accumulation of zircon, britholite and orthite that led to formation of rich Zr, REE, Y ores. Along with rise of REE and Zr concentrations in syenites, the negative Eu-anomalies (Eu/Eu*) were deepened and reached minimum values (Eu/Eu*) of 0.05—0.11. Late syenites are enriched in both light and heavy REE and Y and depleted in Sr and Ba. Compared to other alkaline rocks of the USh studied syenites possess the highest both relative (LREE/HREE) and absolute concentrations of heavy REE and their chondrite-normalized REE patterns are similar to those of Perga and Kam'yanі Mogily rare-metal granites (with high relative HREE content and deep negative Eu-anomalies).

Keywords: ore syenites, zirconium, rare-earth elements, yttrium.

УДК 552.43:550.93 (477)

Л.М. Степанюк¹, В.А. Гаценко¹, С.Б. Лобач-Жученко²,
В.В. Балаганский³, Ш.К. Балтыбаев², Т.И. Довбуш¹, А.В. Юрченко²

¹ Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеновко НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34
E-mail: stepanyuk@igmof.gov.ua

² Институт геологии и геохронологии докембрия РАН
199034, г. Санкт-Петербург, Россия, наб. Макарова, 2

³ Геологический институт КНЦ РАН
184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Россия, ул. Ферсмана, 14

КАЛИЕВЫЕ МАФИТОВЫЕ ДАЙКИ ПОБУЖСКОГО ГРАНУЛИТОВОГО КОМПЛЕКСА: ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОЛОЖЕНИЕ, ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ, ПЕТРОГЕНЕЗИС, ВОЗРАСТ

В Одесском карьере (Среднее Побужье) выявлена группа метаморфизованных даек мафитового состава с существенным содержанием биотита. Породы метаморфизованы в условиях гранулитовой фации. Они представлены биотит-двупироксеновыми кристаллосланцами, сложенными олигоклазом, салит-авгитом, гиперстеном и флогопитом. Химический состав пород соответствует андезибазальтам – трахиандезибазальтам калий-натриевого, близкого к калиевому, типа щелочности. По суммарному количеству щелочных оксидов биотит-пироксеновые кристаллосланцы попадают на границу умеренно щелочных базитов и пород нормального ряда. Геохимическими особенностями биотит-пироксеновых кристаллосланцев относительно метамафитов толеитового состава являются повышенное содержание SiO_2 , MgO , щелочей, Ni , Cr , Ba , Rb , Sr , Nb и легких РЗЭ (La-Nd) и пониженное — CaO , P , V , Y , тяжелых РЗЭ (Dy-Lu). Характерны невысокое суммарное содержание РЗЭ, высокий уровень фракционирования редкоземельных элементов и слабая положительная европиевая аномалия. Возраст цирконов из биотит-пироксеновых кристаллосланцев пр. UR-90 оценивается в 1987 ± 17 млн лет, пр. UR-105 — в $1988,1 \pm 4,2$ млн лет, что соответствует времени метаморфического преобразования пород. Эти даты древнее возраста цирконов из даек амфибол-гранатовых метамафитов Среднего Побужья.

Ключевые слова: калиевые метамафиты, биотит-двупироксеновые кристаллосланцы, гранат-клинопироксеновые кристаллосланцы, толеитовые базальты, циркон, возраст метаморфического преобразования, мезопротерозой, Одесский карьер, Среднее Побужье, Украинский щит.

Введение. В побужском гранулитовом комплексе широко развиты дайки мафитового состава [2, 5, 10, 14–17]. Их возраст достоверно неизвестен, но они содержат циркон, кристаллизация которого происходила в палеопротерозое, в условиях гранулитовой — высокотемпературной амфиболитовой фации метаморфизма [15]. Время протекания метаморфизма в разных телах варьирует в интервале 1960–1930 млн лет [10, 14, 15, 17]. Метаморфизованные дайки мафитового состава сло-

жены пироксенами, плагиоклазом, амфиболом, гранатом, в незначительном количестве отмечен кварц, очень редко биотит. По химическому составу они соответствуют толеитовым базальтам. В то же время дайки субщелочного состава в Среднем Побужье фиксировались редко [4, 19, 20].

Геологическое положение. В эндербито-гнейсах побужского гранулитового комплекса, в северной части Одесского карьера выявлена группа метаморфизованных даек мафитового состава с существенным содержанием биотита (рис. 1). Практически все дайки ориентированы в одном направлении: СВ 40–50°,

© Л.М. СТЕПАНЮК, В.А. ГАЦЕНКО, С.Б. ЛОБАЧ-ЖУЧЕНКО,
В.В. БАЛАГАНСКИЙ, Ш.К. БАЛТЫБАЕВ,
Т.И. ДОВБУШ, А.В. ЮРЧЕНКО, 2013

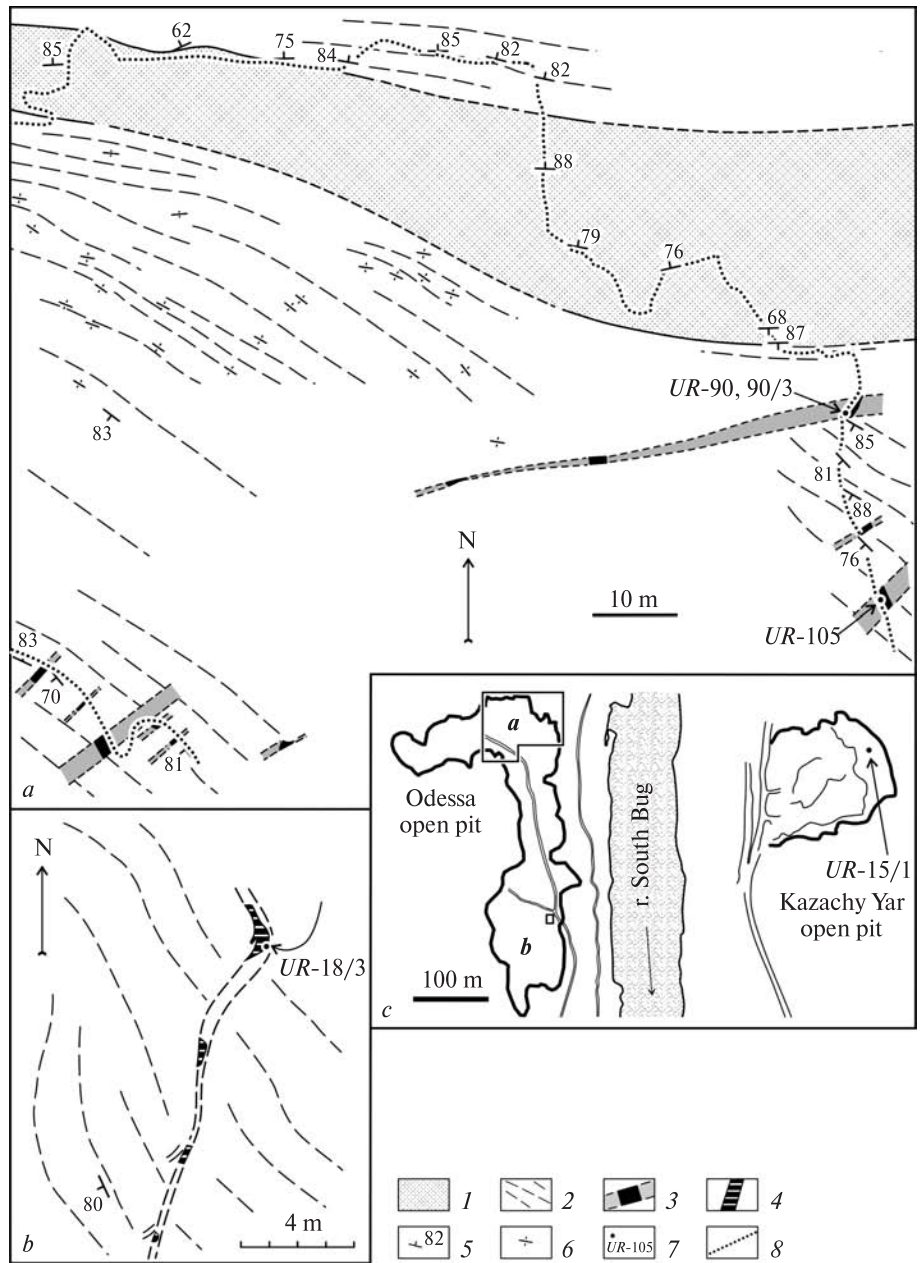


Рис. 1. *a* — северная часть Одесского карьера: группа даек калиевых метамафитов северо-восточного простирания, секущая северо-западные структуры эндербито-гнейсов; *b* — южная часть Одесского карьера: детальный участок с метаморфизованной в гранулитовой фации дайкой базальта; *c* — положение участков *a* и *b* на площади Одесского карьера и место отбора пр. UR-15/1 в карьере Казачий Яр: 1 — породы супракrustального комплекса (кристаллосланцы и метаосадки), 2 — эндербито-гнейсы, рассланцованные и частично мигматизированные, метаморфизованные дайки основного состава, 3 — биотит-двопироксеновые кристаллосланцы, 4 — гранат-двопироксеновые кристаллосланцы, 5 — направление сланцеватости и полосчатости, 6 — субвертикальное залегание структур, 7 — местоположение изученных образцов, 8 — контур карьера

Fig. 1. *a* — the north part of the Odessa open pit: swarm of dikes of potassic meta-mafites of northeast strike that cut northwest structures of enderbite gneisses; *b* — the south part of the Odessa open pit: detailed site with basalt dike metamorphosed at granulitic facies; *c* — location of sites of *a* and *b* in the areas of the Odessa open pit and location of UR-15/1 sample selection in Kazachy Yar open pit: 1 — rocks of supracrustal complex (crystalloshists and metasediments), 2 — enderbite gneisses, schistosed and partially migmatized, metamorphosed dikes of basic composition, 3 — biotite-two-pyroxene crystalloshists, 4 — garnet-two-pyroxene crystalloshists, 5 — orientation of shistosity and banding, 6 — subvertical strike of structures, 7 — location of the studied samples, 8 — contour of the open pit

location of sites of *a* and *b* in the areas of the Odessa open pit and location of UR-15/1 sample selection in Kazachy Yar open pit: 1 — rocks of supracrustal complex (crystalloshists and metasediments), 2 — enderbite gneisses, schistosed and partially migmatized, metamorphosed dikes of basic composition, 3 — biotite-two-pyroxene crystalloshists, 4 — garnet-two-pyroxene crystalloshists, 5 — orientation of shistosity and banding, 6 — subvertical strike of structures, 7 — location of the studied samples, 8 — contour of the open pit

имеют крутое, близкое к 90° падение и несогласное расположение по отношению к плоскостным структурам (сланцеватости, мигматитовой полосчатости) эндербито-гнейсов, которые в этой части карьера имеют субмеридиональное и северо-западное простирание. Одна дайка в стенке карьера ориентирована субширотно, параллельно расположенной рядом сдвиговой зоне (рис. 1, *a*). Мощность даек

не превышает первые метры, у некоторых наблюдаются тонкие ответвления (апофизы), измеряемые несколькими сантиметрами. Наиболее мощные дайки имеют зоны закалки (рис. 2). В дайке, из которой была отобрана пр. UR-90 (рис. 1), наблюдаются небольшие ксенолиты гранитного состава.

Методика лабораторных исследований. Минералого-петрографические исследования по-

род и породообразующих минералов проведены на основе коллекции авторов. Изучены прозрачные шлифы в проходящем свете и аншлифы в отраженном с использованием поляризационного микроскопа *Nikon ECLIPSE LV100POL*.

Химический состав породообразующих минералов определен на растровом электронном микроскопе *JSM-6700F*, снабженном энергодисперсионной системой для микроанализа *JED-2300* ("JEOL", Япония), в Институте геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеново НАН Украины (ИГМР), аналитик А.А. Вишневикий.

Содержание основных петрогенных элементов пород определено методом силикатного анализа в химической лаборатории ИГМР (аналитики О.П. Красюк, Г.В. Ренкас). Определение концентрации редких и редкоземельных элементов проведено методом индуктивно-связанной плазмы с масс-спектрометрическим окончанием анализа на квадрупольном масс-спектрометре *XSeries 2* фирмы *Thermo scientific* в аналитической лаборатории Института геологии КарНЦ РАН (аналитик А.С. Парамонов). Точность анализа контролировали путем измерения стандартных образцов СГД-1А и СТ-1. Относительное стандартное отклонение для всех элементов не превышало 0,5 % при измерении содержания этих элементов до $5 \times \text{ПО}$ (предел обнаружения) и 0,3 при измерении содержания более $5 \times \text{ПО}$.

Возраст метаморфического преобразования

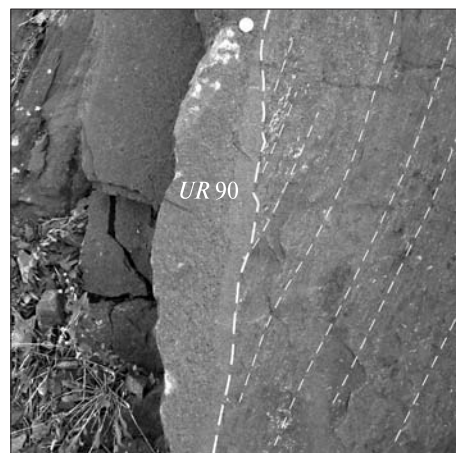


Рис. 2. Секущий контакт дайки основного состава и гнейсо-эндербита с зоной закалки

Fig. 2. Cutting contact of basic dike and gneiss-enderbite with chilling zone

даек калиевых метамфитов определен классическим уран-свинцовым изотопным методом по аксессуарному циркону, для чего были отобраны две пробы: UR-90 и UR-105. Места отбора проб нанесены на схеме карьера (рис. 1).

Химическая подготовка навесок циркона выполнена по модернизированной методике Кроу [6]. Анализ изотопного состава урана и свинца выполнен на восьмиколлекторном масс-спектрометре МИ-1201 АТ в статическом режиме. Математическая обработка экспериментальных данных проводилась с помощью программ *Pb Dat* [25] и *ISOPLLOT* [26]. Ошибки определения возраста приведены при

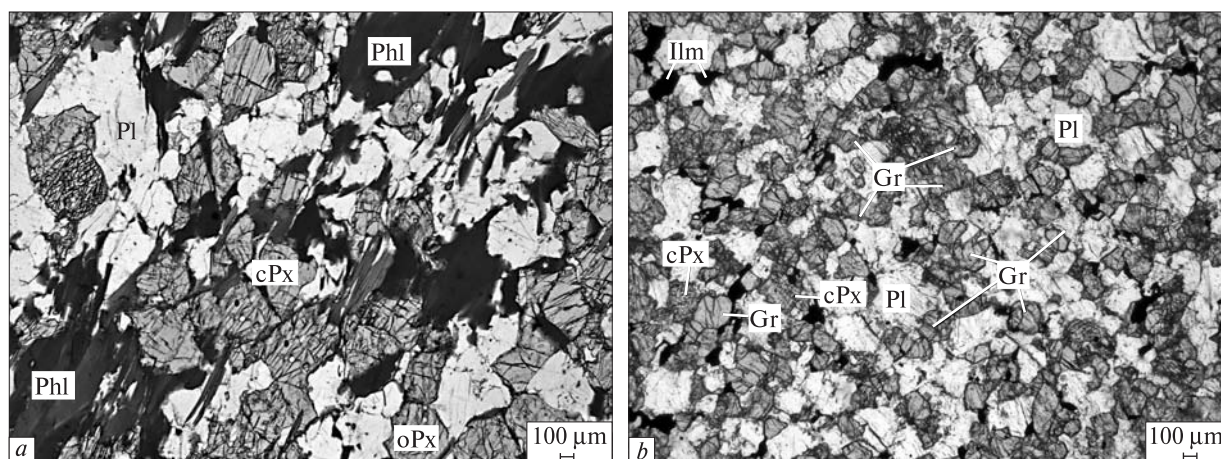


Рис. 3. Структурные особенности и минеральный состав биотитовых (а) и гранатовых (б) кристаллосланцев. Минералы: cPx — клинопироксен, Gr — гранат, Ilm — ильменит, oPx — ортопироксен, Phl — флогопит, Pl — плагиоклаз

Fig. 3. Structural features and mineral composition of biotite (a) and garnet (b) crystalloids. Minerals: cPx — clinopyroxene, Gr — garnet, Ilm — ilmenite, oPx — orthopyroxene, Phl — phlogopite, Pl — plagioclase

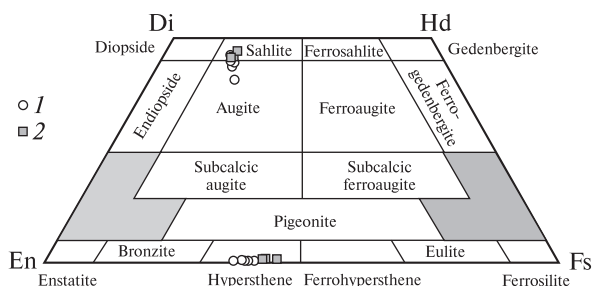


Рис. 4. Минеральный состав пироксенов из биотитовых (1) и гранатовых (2) кристаллосланцев

Fig. 4. Mineral composition of pyroxenes from biotite (1) and garnet (2) crystallo-schists

2σ. В качестве стандартного образца для проверки метрологических характеристик метода использован стандарт циркона ИГМР-1 [1].

Петрографическая характеристика пород и породообразующих минералов. Метаморфизованные субщелочные дайки (пр. UR-90, UR-90/3, UR-105) сложены биотит-двупироксеновыми кристаллосланцами — среднезернистыми породами с лепидонематогранобластовой структурой (рис. 3, а), состоящими из, %: олигоклаза (An_{29-30}) — 40–45, салит-авгита ($Wo_{41-47}En_{41-43}Fs_{13-16}$) — 15–25, гиперстена ($Wo_{0,8-1,2}En_{59-63}Fs_{36-40}$) — 10–15, биотита — 7–15, местами — до 20, калиевого полевого шпата (КПШ) — до 5, кварца — около 1. Химический состав биотита, согласно классификации [3], соответствует флогопиту. Рудные минералы представлены ильменитом — ~2 и пиритом — менее 1 %. В аксессуарном количестве отмечены апатит, кальцит, циркон.

Для андезина характерны тонкие клиновидные висячие двойники, занимающие лишь часть зерна. На контакте плагиоклаза и КПШ наблюдаются мирмекиты. В силикатных минералах зафиксировано волнистое погасание. Необычно для пород базитового состава наличие кислого плагиоклаза. Согласно [4, 7 и др.], кислый плагиоклаз наравне с андезином часто является породообразующим минералом амфиболитов Среднего Побужья, но для двупироксеновых кристаллосланцев он не характерен [19].

Пироксены — главные фемические минералы. Как ромбический, так и моноклинный пироксены представлены магниальными разновидностями (рис. 4). В некоторых зернах клинопироксенов зафиксированы простые двойники. Флогопит выделяется насыщенной темно-коричневой окраской, что свидетельствует о

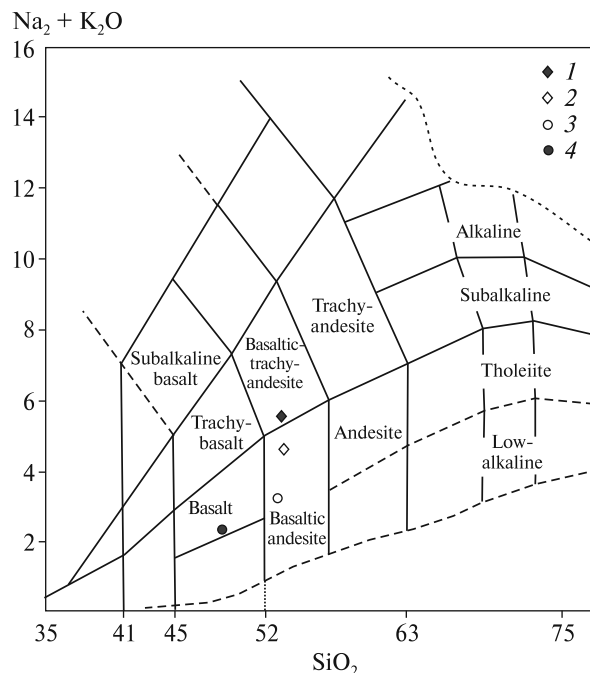


Рис. 5. Положение фигуративных точек кристаллосланцев на диаграмме TAS (условные обозначения здесь и далее): 1 — UR-90, 2 — UR-105, 3 — UR-15, 4 — UR-18/3

Fig. 5. Location of figurative points of crystallo-schists on diagramme TAS (symbols here and fwd): 1 — UR-90, 2 — UR-105, 3 — UR-15, 4 — UR-18/3

повышенном содержании TiO_2 и подтверждается данными микронзондового анализа (4,36–6,72 %). Согласно [21], температура образования слюды оценивается в интервале от 772 до 817 °С. Из рудных минералов в кристаллосланцах отмечены ильменит и пирит при полном отсутствии магнетита, что свидетельствует о восстановительных условиях образования (преобразования) пород.

В юго-западной части карьера зафиксированы метаморфизованные мафитовые дайки, возраст метаморфизма которых — около 1,95 млрд лет, представленные гранат-двупироксеновыми кристаллосланцами (пр. UR-15/1, UR-18/3). В отличие от среднезернистых биотитовых кристаллосланцев, представленных выше, это мелкозернистые породы с нематогранобластовой структурой, в которых прослеживаются элементы гипидиоморфнозернистой структуры (рис. 3, б).

Гранат-клинопироксеновые кристаллосланцы сложены, %: андезином (An_{47-48}) — 45–50, салитом ($Wo_{45-47}En_{39-41}Fs_{14}$) — 25–30, пироп-альмандиновым гранатом ($Alm_{58-60} \times Py_{21-23}Gs_{19-20}Sp_{0,7-1,6}$) — 10–15, гиперстеном ($Wo_{1-1,2}En_{54-57}Fs_{42-45}$) — около 5. В не-

Таблица 1. Химический состав биотит-двупироксеновых (1–3) и гранат-клинопироксеновых (4, 5) кристаллосланцев Одесского карьера (1–3, 5) и карьера Казачий Яр (4)

Table 1. Chemical composition of biotite-twopyroxene (1–3) and garnet-clinopyroxene (4, 5) crystalloshists of the Odessa open pit (1–3, 5) and the Kazachy Yar open pit (4)

Номер анализа	1	2	3	4	5	Номер анализа	1	2	3	4	5
Номер пробы	UR-90	UR-90/3	UR-105	UR-15/1	UR-18/3	Номер пробы	UR-90	UR-90/3	UR-105	UR-15/1	UR-18/3
SiO ₂	51,59	He опр.	52,23	49,8	47,81	Cr	286	363	284	111	114
TiO ₂	1,14	"	1,24	1,51	1,61	Zn	94	97	He опр.	84	92
Al ₂ O ₃	12,78	"	14,05	13,3	15,60	Cu	44	64,9	"	67	48
Fe ₂ O ₃	0,17	"	0,01	He опр.	0,65	V	139	141	126	315	255
FeO	9,63	"	9,77	11,82	12,21	Hf	2,08	3,37	He опр.	2,4	1,94
MnO	0,18	"	0,02	0,19	0,23	Ta	0,87	0,99	1,3	0,73	0,34
MgO	8,96	"	8,33	6,38	7,03	W	He опр.	0,71	He опр.	0,54	0,18
CaO	6,9	"	7,36	7,79	10,36	Ga	18,6	12,4	"	18,3	18,2
Na ₂ O	3,1	"	2,67	2,72	1,75	Th	1,66	2,34	0,86	1,31	0,31
K ₂ O	2,28	"	1,83	0,34	0,52	U	0,37	0,36	0,21	0,13	0,11
P ₂ O ₅	0,22	"	0,27	0,24	0,11	La	24,9	17,6	28,4	9,79	8,86
S	0	"	0,04	He опр.	0,37	Ce	48,2	32,84	50,0	22,4	20,6
H ₂ O ⁻	0,73	"	0,18	"	0,02	Pr	5,54	4,35	5,56	3,48	3,09
П. п. п.	2,06	—	1,94	"	1,83	Nd	22,3	16,63	21,3	15,7	15,2
Сумма	99,74	—	99,94	94,09	100,10	Sm	4,37	4,07	3,88	4,5	4,84
		ppm				Eu	1,69	1,63	1,49	1,37	1,33
Mg#	0,42	—	0,4	0,3	0,31	Gd	4,86	4,3	3,85	4,51	4,63
Li	He опр.	15,77	He опр.	He опр.	He опр.	Tb	0,64	0,62	0,58	0,77	0,79
Rb	59	45	49	5,4	10,4	Dy	1,6	3,42	3,19	4,68	4,73
Sr	600	598	520	179	213	Ho	0,32	0,61	0,59	0,91	0,94
Y	17	13	15	26	27	Er	0,99	1,61	1,43	2,97	2,86
Zr	79	105	65	93	63	Tm	0,2	0,21	0,18	0,4	0,37
Ba	948	914	808	153	204	Yb	1,33	1,25	1,36	2,94	2,75
Nb	19,6	13,2	30,5	10,6	5,3	Lu	0,13	0,17	0,18	0,4	0,37
Pb	9,4	3	He опр.	1,5	2	Сумма РЗЭ	117,07	89,31	121,99	74,82	71,36
Sc	17,8	14,8	"	He опр.	He опр.	(La/Yb) <i>n</i>	12,65	14,11	9,51	2,25	2,18
Co	47	44	44	48	50	Eu/Eu*	1,12	1,18	1,19	0,93	0,86
Ni	246	312	276	27	35						

Примечание. He опр. — не определялось.

Note. He опр. — No determined.

значительном количестве присутствуют, %: кварц — 2–5, КППШ и ильменит — до 3, пирит и пирротин — ~1, карбонат — менее 1. В аксессуарном количестве отмечены биотит, апатит, циркон.

Для андезина характерны тонкие клиновидные полисинтетические двойники, занимающие часть зерна. Всем калиевым минералам присуще волнистое погасание. В некоторых кристаллах пироксенов как ромбических, так и моноклинных наблюдается тонколамеллярное строение зерен. Сохранность пироксенов хуже, чем в биотитовых кристаллосланцах. Гиперстен здесь чуть более

железистый, чем в биотитовых кристаллосланцах, клинопироксен представлен салитом. Минальный состав пироксенов из кристаллосланцев отображен на рис. 4. В породе присутствует гранат с высоким содержанием пиропового минала (от 20,46 до 22,87 %), что свидетельствует об образовании кристаллосланцев в условиях высоких значений давления и температуры. Рудные минералы представлены ильменитом (при отсутствии магнетита) и сульфидами (пирит, пирротин).

Химический состав биотит- и гранат-пироксеновых кристаллосланцев представлен в табл. 1. Для биотит-пироксеновых кристалло-

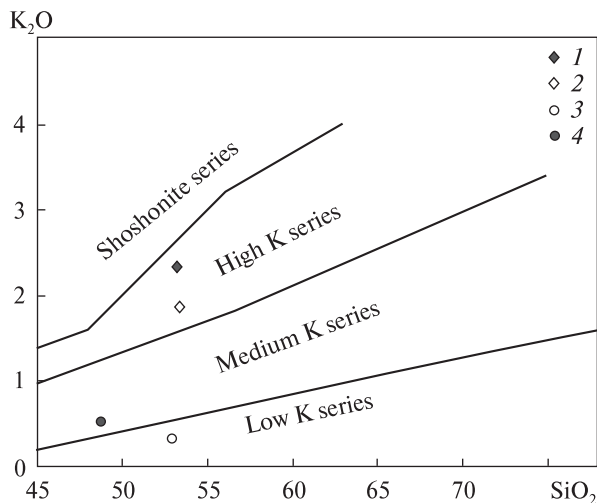


Рис. 6. Диаграмма соотношения SiO_2 и K_2O [23] для кристаллосланцев, демонстрирующая положение фигуративных точек биотит-двупироксеновых кристаллосланцев в поле калиевой серии

Fig. 6. The diagramme of SiO_2 versus K_2O [23] for the crystallophanes, showing position of figurative points of biotite-twopyroxene crystallophanes in the field of potassic series

сланцев характерно повышенное содержание SiO_2 (51,59–52,23 %) и щелочей, особенно K_2O . Метабазиты обеих групп отличаются умеренным содержанием TiO_2 , чуть более высоким в группе гранат-клинопироксеновых кристаллосланцев — 1,51–1,61 % (в биотит-двупироксеновых породах TiO_2 — от 1,14 до 1,24 %), умеренной глиноземистостью и низким для базитов Среднего Побужья (по [19]) содержанием CaO . Геохимические особенности кристаллосланцев обеих групп однозначно указывают на магматический генезис исходных пород. На классификационной диаграмме *TAS* (рис. 5) химический состав биотит-пироксеновых кристаллосланцев соответствует андезибазальтам — трахиандезибазальтам калий-натриевого, близкого к калиевому, типа щелочности (по [13]) ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ — 1,36–1,46). По суммарному количеству щелочных оксидов эти кристаллосланцы попадают на границу умеренно щелочных базитов и пород нормального ряда. Гранатовые кристаллосланцы соответствуют базальтам—андезибазальтам натриевого—калий-натриевого ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ — 3,37–8) типа и являются породами нормального ряда. По соотношению SiO_2 и K_2O [23] биотит-пироксеновые кристаллосланцы относятся к серии высококальциевых пород, чем существенно отличаются от уме-

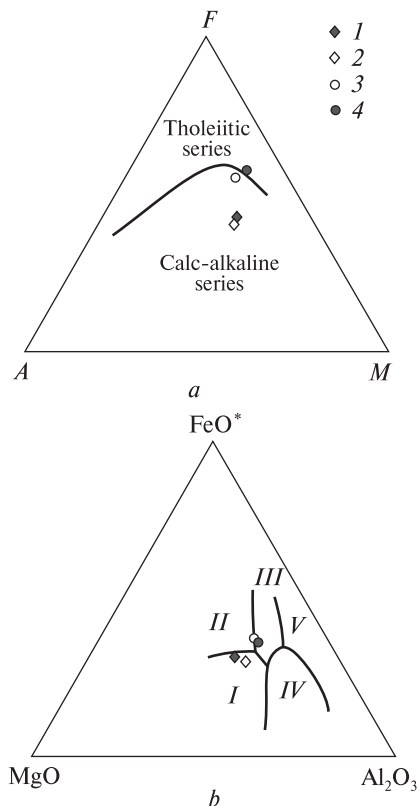


Рис. 7. Расположение фигуративных точек кристаллосланцев на диаграммах *AFM* (а) и Пирса (б)

Fig. 7. Location of figurative points of crystallophanes on *AFM* (a) and Piers (b) diagrammes

ренно- низкокальциевых гранат-пироксеновых кристаллосланцев (рис. 6).

Биотитовые кристаллосланцы (*UR-90*, *UR-90/3* и *UR-105*) мало отличаются своей магнизиальностью от даек второго типа (*UR-15/1* и *UR-18/3*): Mg\# 0,40–0,42 и 0,30–0,31 соответственно ($\text{Mg\#} = \text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Fe}^{2+})$). На диаграмме *AFM* (Kuno, 1968 [22]) фигуративные точки состава этих пород попадают в поле известково-щелочной серии, в то время как вторая группа даек располагается на границе полей толеитовой и известково-щелочной серий (рис. 7, а). На диаграмме Пирса для "суб-щелочных" базальтов (рис. 7. б) биотит-двупироксеновые кристаллосланцы занимают поле океанических абиссальных пород (I), а гранат-клинопироксеновые располагаются на границе океанических островных (II) и плато-базальтов (III). Такое расположение характерно для метабазитов Среднего Побужья и Голованевской шовной зоны, в частности для ассоциирующихся с чарнокитоидами [9].

Калиевые метамфиты (биотит-двупироксеновые кристаллосланцы) выделяются высо-

Рис. 8. Хондрит-нормированное распределение микроэлементов в биотит- и гранат-пироксеновых кристаллосланцах (Wood et al., 1979b, по [28])

Fig. 8. Hondrite-normative distribution of trace elements in biotite- and garnet-pyroxene crystalloschists (Wood et al., 1979b, on [28])

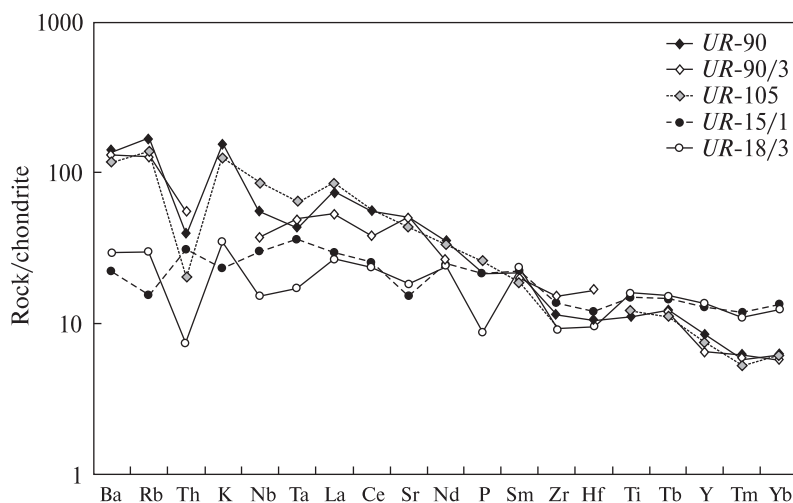
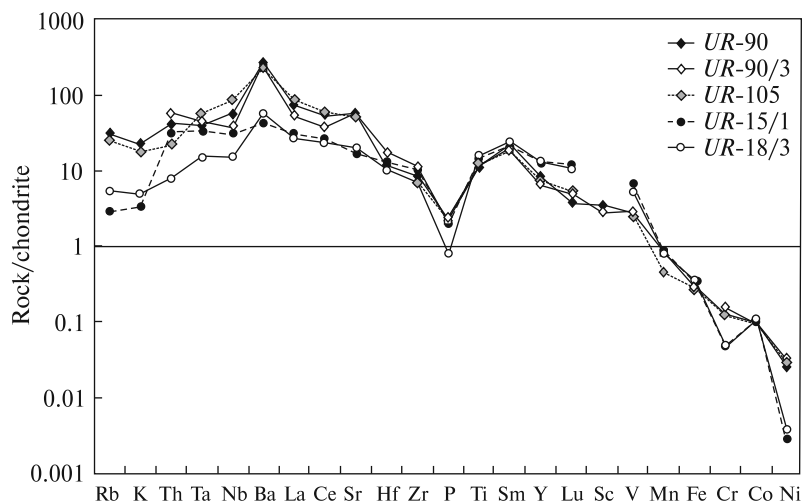


Рис. 9. Хондрит-нормированное распределение микроэлементов в биотит- и гранат-пироксеновых кристаллосланцах (Thompson, 1982, по [28])

Fig. 9. Hondrite-normative distribution of trace elements in biotite- and garnet-pyroxene crystalloschists (Thompson, 1982, on [28])

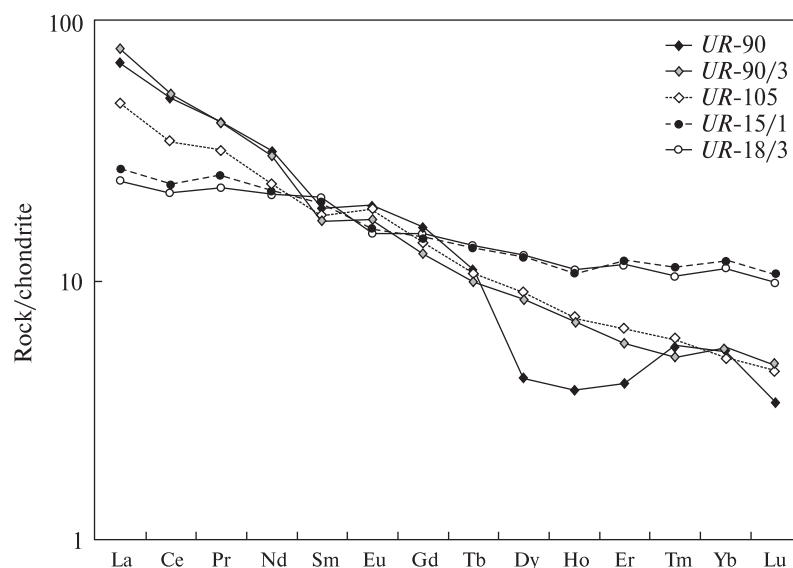


Рис. 10. Хондрит-нормированное распределение РЗЭ в биотит- и гранат-пироксеновых кристаллосланцах (Taylor & McLennon, 1985, по [28])

Fig. 10. Hondrite-normative distribution of REE in biotite- and garnet-pyroxene crystalloschists (Taylor & McLennon, 1985, on [28])

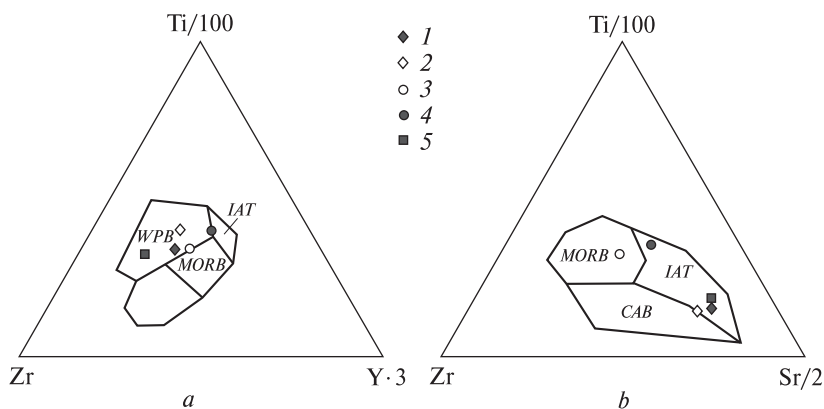


Рис. 11. Расположение фигуративных точек кристаллосланцев на дискриминационных Ti — Zr — Y (a) и Ti — Zr — Sr (b) диаграммах для базальтов. Поля: WPB — внутриплитных базальтов, IAT — базальтов островных дуг, MORB — базальтов срединно-океанических хребтов, CAB — известково-щелочных базальтов. Усл. обозначения 1—4 см. на рис. 5, 5 — UR-90/3

Fig. 11. Position of figurative points of crystalloschists on discrimination Ti — Zr — Y (a) and Ti — Zr — Sr (b) diagrams for basalts. Fields: WPB — within plate basalts, IAT — island-arc tholeiites, MORB — middle-ocean ridge basalts, CAB — calc-alkali basalts. Legend: 1—4 see on Fig. 5, 5 — UR-90/3

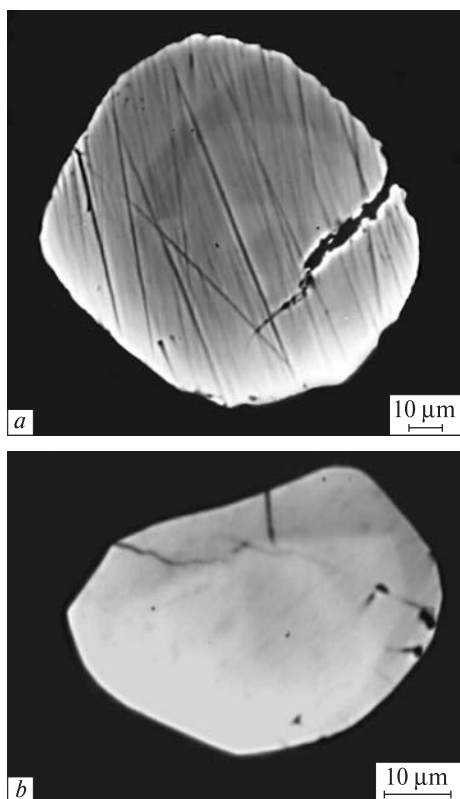


Рис. 12. Микрофотографии кристаллов циркона из амфибол-двопироксеновых кристаллосланцев, отобранных в карьере Казачий Яр

Fig. 12. Photomicrographs of zircon crystals from amphibole-pyroxene crystalloschists, which were picked in Kazachy Yar open pit

ким содержанием никеля, кобальта и хрома, с незначительным преобладанием хрома над никелем. Они содержат на порядок больше Ni и почти в три раза больше Cr, чем metabasites толеитового состава (гранат-клинопироксеновые кристаллосланцы). Отношение Ni/Cr в

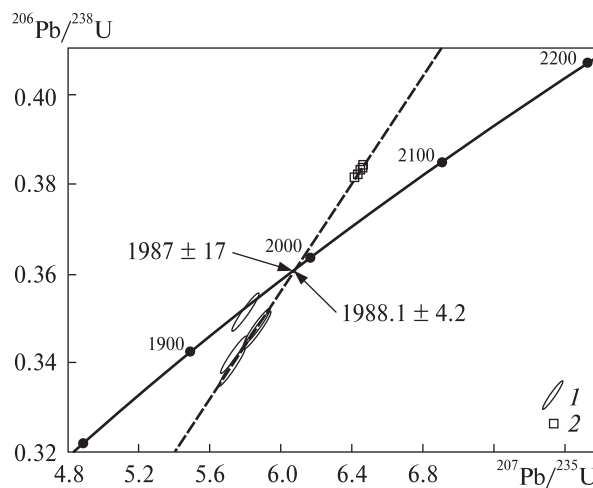


Рис. 13. Уран-свинцовая диаграмма с конкордией для цирконов из калиевых метамафитов: 1 — пр. UR-90, 2 — пр. UR-105

Fig. 13. Uranium-lead diagram with concordia for zircons from potassic meta-mafic rocks: 1 — sample UR-90, 2 — sample UR-105

калийных метамафитах приближается к единице (0,86—0,97), тогда как в metabasites второй группы его значения низки (0,24—0,31) (рис. 8; табл. 1). Это указывает на разные условия плавления исходных базитов. Содержание элементов группы железа, за исключением V, ниже хондритовой нормы. Содержание V в биотитовых metabasites в 2,57—2,88 раза превышает хондритовую норму, в породах толеитового состава — в 5,2—6,43, что почти в два раза выше, чем в калиевых мафитах.

Вторая особенность химического состава даек калиевых мафитов — их обогащение щелочами, литофильными и легкими редкоземельными элементами (РЗЭ) и обеднение тяжелыми РЗЭ относительно метамафитов

толеитового состава (рис. 9, 10). Изученные калиевые дайки и дайки метабазальтов существенно различаются по количеству несовместимых элементов; они содержат, ppm: Ba — 808–948 и 153–204, Rb — 45–59 и 5,4–10,4, Sr — 520–600 и 179–204, Nb — 13,2–30,5 и 5,3–10,6, Hf — 2,08–3,37 и 1,94–2,4 соответственно.

Для графиков хондрит-нормированного распределения микроэлементов обеих групп характерны положительные пики бария-рубидия, интенсивный отрицательный — тория (рис. 8), за исключением пр. UR-18/3. Во всех изученных породах отмечаются также слабые отрицательные аномалии Р и Zr-Hf, характерен Nb-Ta минимум слабой интенсивности (кроме пр. UR-18/3).

Все изученные породы имеют сравнительно невысокое суммарное содержание РЗЭ. Сумма РЗЭ в дайках калиевых мафитов незначительно выше, чем в дайках метамафитов второй группы (89,3–122, и 71,4–74,8 соответ-

ственно). Для спектров калиевых мафитов характерно значительное фракционирование пород по содержанию РЗЭ, что выражается в заметном преобладании легких лантаноидов над тяжелыми. Значение отношения $(La/Yb)_n$ варьирует от 9,5 до 14,1, в отличие от спектров даек метамафитов второй группы, для которых отношение $(La/Yb)_n$ изменяется незначительно (2,2–2,3) и графики спектров распределения РЗЭ имеют более уплощенную форму (рис. 10; табл. 1).

Для биотит-двупироксеновых кристаллосланцев характерна положительная европиевая аномалия, тогда как гранат-клинопироксеновым кристаллосланцам толеитового состава присуща слабая отрицательная.

Согласно диаграмме $Dy/Yb - La/Yb$, которая отображает соотношения между средними и тяжелыми РЗЭ и используется для оценки относительной глубины источника и степени плавления субстрата [27], калиевые мафиты характеризуются значительно большей степе-

Таблица 2. Содержание урана, свинца и изотопный состав свинца в цирконах из биотит-двупироксеновых кристаллосланцев, пр. UR-105

Table 2. Uranium, lead content, and lead isotope composition in zircons from biotite-twopyroxene crystalloschists, sample UR-105

Фракция циркона	Содержание, ppm		Изотопные отношения					Возраст, млн лет		
	U	Pb	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{208}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$
1	388,4	165,8	19490	8,1427	5,7941	0,38266	6,4499	2089	2039	1989,3
2	399,3	171,2	20580	8,1566	5,7488	0,38404	6,4639	2095	2041	1986,8
3	400,1	168,6	18450	8,1380	6,0552	0,37998	6,4065	2076	2033	1989,8
4	364,1	155,3	20490	8,1566	5,8350	0,38266	6,4406	2089	2038	1986,7

Примечание (тут и в табл. 3). Поправка на обыкновенный свинец введена по Стейси и Крамерсу на возраст 2000 млн лет.

Note (here and in Table 3). The correction for common lead is entered according to Staisy and Krammers for the age of 2000 Ma.

Таблица 3. Содержание урана, свинца и изотопный состав свинца в цирконах из гранат-клинопироксеновых кристаллосланцев, пр. UR-90

Table 3. Uranium, lead content, and lead isotope composition in zircons from garnet-clinopyroxene crystalloschists, sample UR-90

Фракция циркона	Содержание, ppm		Изотопные отношения					Возраст, млн лет		
	U	Pb	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{207}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{208}\text{Pb}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$
1	329,4	130,7	3010	8,0567	5,4660	0,35101	5,7983	1939	1946	1953,4
2	321,6	126,4	6390	8,0315	5,2425	0,34638	5,8529	1917	1954	1993,7
3	324,7	123,7	33330	8,146	5,7123	0,34090	5,7570	1891	1940	1992,7
4	339,3	129,4	21740	8,1833	5,7068	0,34142	5,7294	1893	1936	1981,4
5	346,1	135,1	45450	8,1739	5,4448	0,34726	5,8495	1922	1954	1988,1

нию плавления вещества (La/Yb) и глубиной источника (Dy/Yb), чем метабазиты толеитового состава. По этим параметрам они близки к высокотитанистым биотитовым амфиболитам Чемерпольской структуры, расположенной в Среднем Побужье [4].

По многим геохимическим параметрам: повышенному содержанию K_2O , Rb, Sr, Ba и легким РЗЭ, характеру хондрит-нормированного распределения РЗЭ и европиевой аномалии калиевые метамафиты сходны с высокотитанистыми биотитовыми амфиболитами Чемерпольской структуры, но существенно отличаются от них по содержанию MgO и элементов группы железа. По этим же параметрам калиевые метамафиты близки к внутриплитным базальтам (*WPB*) [8], что отражает дискриминационная диаграмма Ti — Zr — Y (рис. 11, а). Отличаются они большей магнизиальностью и меньшим содержанием V, Y, более низкими значениями отношения Ni/Cr. На дискриминационной диаграмме Ti — Zr — Sr (рис. 11, б) калиевые метамафиты попадают в поле толеитов островных дуг (*IAT*). По мнению одного из авторов, калиевые мафические дайки по своим геохимическим особенностям, в частности по повышенному содержанию MgO, K_2O , сходны с санукитоидами — продуктами частичного плавления метасоматически обогащенной мантии [19, 24 и др.].

Возраст даек метамафитов определяли уран-свинцовым классическим методом по акцессорным цирконам.

Цирконы калиевых метамафитов представлены изометричными светло-розовыми водно-прозрачными зернами с алмазным блеском (так называемый драгоценный циркон), которые характерны и для метабазальтов (амфибол-двупироксеновых кристаллосланцев) [10, 15, 16] (рис. 12).

Для определения возраста калиевых метамафитов использовали гранулометрические фракции цирконов, полученные путем скатывания кристаллов по наклонной плоскости. Результаты исследований приведены в табл. 2 и на рис. 13. Цирконы пр. *UR-90* характеризуются прямой дискордантностью и существенными расхождениями в числовых значениях возраста, рассчитанного по изотопному отношению $^{207}Pb/^{206}Pb$, что, возможно, обусловлено контаминацией цирконов древ-

ним радиогенным свинцом из окружающих гранитоидов (и/или ксенолитов) или весьма продолжительным временем кристаллизации циркона.

Значения возраста, полученные для цирконов пр. *UR-105*, имеют обратную дискордантность и на диаграмме с конкордией ложатся практически в одну точку. В связи с этим для оценки возраста цирконов мы рассчитали средневзвешенные значения по изотопному отношению $^{207}Pb/^{206}Pb$. Возраст цирконов пр. *UR-90* — 1987 ± 17 , пр. *UR-105* — $1988,1 \pm 4,2$ млн лет. Эти цифры отражают время метаморфического преобразования базитов (табл. 2, 3). Это несколько больше возраста цирконов из даек амфибол-гранатовых метамафитов [10, 14, 15, 17, 18].

Выводы. Мафический палеопротерозойский магматизм развит на Украинском щите достаточно широко, но в основном его продукты представлены нормальными по щелочности породами. Примером служат многочисленные метаморфизованные мафические дайки Днестровско-Бугского мегаблока [16]. Основные дайки субщелочного состава с заметным содержанием K_2O представлены на Украинском щите ограниченно, в основном на Волынском и Приазовском блоках [4, 11, 12, 19 и др.].

В Среднем Побужье выявлены дайки мафитового состава с повышенным содержанием калия. Калиевые мафиты преобразованы в условиях высокой степени метаморфизма и представлены биотит-двупироксеновыми кристаллосланцами. Возраст внедрения калиевых даек оценить пока нельзя, хотя он, безусловно, древнее 1987—1988 млн лет — времени метаморфического преобразования пород. Возраст, полученный для цирконов из антипертитовых эндербитов Среднего Побужья, представляющих собой продукты селективного плавления эндербито-гнейсов, оценивается в 1990—2010 млн лет [16, 18].

По нашему мнению, на завершающей стадии кристаллизации силикатного расплава в результате отделения водонасыщенного флюида произошла твердофазная метаморфическая перекристаллизация тел габброидов и кристаллизация циркона.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГФФИ Украины, проект № Ф40.6/029 "Раннеодокембрийські супракратальні комплекси

Українського та Балтійського щитів як індикатори головних етапів і геодинамічних умов формування континентальної кори фундаменту Східно-Європейської платформи в архейі і палеопротерозойі" і ФФІ Російської Федерації, проект № "09-05-00160 Укр_а".

ЛІТЕРАТУРА

1. Бартницький 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 Р.Я. О приконтактовой диффузионной зональности в пироксеновых гранулитах Среднего Побужья (Украинский щит) // Докл. АН Украины. — 1992. — № 10. — С. 123—129.
3. Булах А.Г., Золотарев А.А., Кривовичев В.Г. Классификация, формулы и структуры минералов: Учеб. пособие. — СПб.: Изд. С.-Петербург. ун-та, 2003. — 152 с.
4. Гаценко В.О., Литвиненко Ю.О. Ільменіт-біотитові амфіболіти Чемерпільської структури Середнього Побужья // Мінерал. журн. — 2010. — 32, № 4. — С. 86—99.
5. Иванушко А.С., Виноградов Г.В., Зайцева А.Н. Состав и структурное положение даек беербахитов Хашчевато-Завальевского района (Украинский щит) // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1970. — № 11. — С. 56—62.
6. Изотопная геохронология докембрия: Сб. науч. тр. / Отв. ред. Л.К. Левский, О.А. Левченков. — Л.: Наука, 1989. — 159 с.
7. Железисто-кремнистые формации докембрия европейской части СССР. Зеленокаменные пояса и роль вулканизма в формировании месторождений / Е.М. Лазько, А.А. Сиворонов, М.А. Ярошук и др. ; Отв. ред. Е.М. Лазько, В.В. Науменко. — Киев: Наук. думка, 1990. — 172 с.
8. Коваленко В.И., Наумов В.Б., Гирнис А.В. и др. Средние составы магм и мантии срединно-океанических хребтов и внутриплитных океанических и континентальных обстановок по данным изучения расплавных включений и закалочных стекол базальтов // Петрология. — 2007. — 15, № 4. — С. 361—396.
9. Кривдік С.Г., Кравченко Г.Л., Томурко Л.Л. та ін. Петрологія і геохімія чарнокітоїдів Українського щита. — К.: Наук. думка, 2011. — 215 с.
10. Лесная И.М., Плоткина Т.Э., Степанюк Л.М., Бартницький Е.Н. Возрастные этапы формирования мафит-эндербитовой ассоциации Побужья // Геохимия и рудообразование. — 1995. — № 21. — С. 56—69.
11. Омельченко А.М. Геологічна позиція та формаційна приналежність сублужних базитових дайкових комплексів східної частини Волинського мегаблоку Українського щита: Автореф. дис. ... канд. геол. наук. — К., 2011. — 20 с.
12. Омельченко А., Митрохин А. Возрастные группы субщелочных базитовых даек восточной части Волинского мегаблока Украинского щита // Геолог Украины. — 2012. — № 3 (39). — С. 56—65.
13. Петрографический кодекс России. Магматические, метаморфические, импактные образования. — СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2009. — 200 с.
14. Плоткина Т.Э. Геохимия и петрология эндербитогнейсов и кристаллосланцев Хашчевато-Завальевского блока Украинского щита: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук / АН Украины. ИГМР. — Киев, 1994. — 24 с.
15. Пономаренко А.Н., Степанюк Л.М., Довбуш Т.И., Щербина О.И. Уран-свинцовая изотопная система цирконов чарнокитоидов и кристаллических сланцев гранулитового комплекса Днестровско-Бугского мегаблока (Украинский щит) // Изотопные системы и время геологических процессов: Материалы IV Рос. конф. по изотопной геохронологии (г. Санкт-Петербург, 2—4 июня 2009). — СПб., 2009. — Т. II. — С. 88—91.
16. Степанюк Л.М. Кристаллогенезис и возраст цирконов из пород мафит-ультрамафитовой ассоциации Среднего Побужья // Минерал. журн. — 1996. — 18, № 4. — С. 10—19.
17. Степанюк Л.М. Хронология проявления эндогенных процессов в гранулитовых комплексах Днестровско-Бугского мегаблока Украинского щита (конец архей — ранний протерозой) // Там же. — 1998. — 20, № 2. — С. 68—73.
18. Степанюк Л.М. Геохронологія докембрію західної частини Українського щита (архей — палеопротерозой): Автореф. дис. ... д-ра геол. наук / НАН України. ИГМР. — К., 2000. — 34 с.
19. Щербаков И.Б. Петрология Украинского щита. — Львов: ЗУКЦ, 2005. — 364 с.
20. Ярошук М.А., Довгань Р.М. Проявления лампрофирового дайкового магматизма и признаки алмазности в обрамлении Бандуровского выступа Среднего Побужья // Геология і магматизм докембрію Українського щита. — К.: Вид. ИГМР НАН України, 2000. — С. 242—244.
21. Henry D.J., Guidotti C.V. Titanium in biotite from metapelitic rocks: Temperature effects, crystal-chemical controls, and petrologic applications // Amer. Miner. — 2002. — 87. — P. 375—382.
22. Kuno H. Differentiation of basalt magmas // Basalts: the Poldervaart treatise on Rocks of Basaltic Composition / Eds H.H. Hess, A. Poldervaart. — N. Y.: Intersci., 1968. — Vol. 2. — P. 623—688.
23. Le Maitre R.W., Bateman P.D., Dudek A. et al. A classification of igneous rocks and glossary of terms. — Oxford: Blackwell, 1989.
24. Lobach-Zhuchenko S.B., Rollinson H., Chekulaev V.P. et al. Petrology of a Late Archaean, Highly Potassic, Sanukitoid Pluton from the Baltic Shield: Insights into Late Archaean Mantle // J. Petrol. — 2008. — 49(3). — P. 393—420.
25. Ludwig K.R. Pb Dat for MS-DOS, version 1.06 // U.S. Geol. Surv. Open-File Rept. 88-542. — 1989. — P. 40.

26. Ludwig K.R. ISOPLOT for MS-DOS, version 2.0 // U.S. Geol. Surv. Open-File Rept. 88-557. — 1990. — P. 38.
27. Riley T.R., Leat P.T., Curtis M.L. et al. Early-Middle Jurassic Dolerite Dykes from Western Dronning Maud Land (Antarctica): Identifying Mantle Sources in the Karoo Large Igneous Province // J. Petrol. — 2005. — 46, No 7. — P. 1489—1524.
28. Rollinson H. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. — Longman Singapore Publ., 1998. — 352 p.

Поступила 27.03.2013

Л.М. Степанюк, В.О. Гаценко, С.Б. Лобач-Жученко, В.В. Балаганський, Ш.К. Балтибаєв, Т.І. Довбуш, А.В. Юрченко

КАЛІЄВІ МАФІТОВІ ДАЙКИ ПОБУЗЬКОГО ГРАНУЛІТОВОГО КОМПЛЕКСУ: ГЕОЛОГІЧНЕ ПОЛОЖЕННЯ, РЕЧОВИННИЙ СКЛАД, ПЕТРОГЕНЕЗИС, ВІК

В Одеському кар'єрі (Середнє Побужжя) було виявлено групу метаморфізованих дайок мафітового складу з суттєвим вмістом біотиту. Породи метаморфізовані за умов гранулітової фації. Вони представлені біотит-двопіроксеновими кристалосланцями, що складені олігоклазом, саліт-авгітом, гіперстеном та флогопітом. Хімічний склад порід відповідає андезібазальтам — трахіандезібазальтам калій-натрієвого, близького до калієвого типу лужності. За сумарною кількістю лужних оксидів біотит-двопіроксенові кристалосланці потрапляють на межу помірно лужних базитів та порід нормального ряду. Геохімічними особливостями біотит-двопіроксенових кристалосланців щодо метамафітів толейтового складу є підвищений вміст SiO_2 , MgO , лугів, Ni, Cr, Ba, Rb, Sr, Nb та легких РЗЕ (La–Nd) та понижений — CaO, P, V, Y, важких РЗЕ (Dy–Lu). Характерним є невисокий сумарний вміст РЗЕ, високий рівень фракціонування рідкісноземельних елементів та слабка позитивна європейська аномалія. За геохімічними характеристиками висококалієві метамафіти близькі до внутрішньоплитних базальтів та санукітоїдів — продуктів часткового плавлення метасоматично збагаченої мантії. Вік цирконів з біотит-двопіроксенових кристалосланців пр. UR-90 становить 1987 ± 17 млн рр., з пр. UR-105 — $1988,1 \pm 4,2$ млн рр. Це не набагато більше, ніж вік циркону з дайок амфібол-гранатових метамафітів Середнього Побужжя.

Ключові слова: калієві метамафіти, біотит-двопіроксенові кристалосланці, гранат-клінопіроксенові кристалосланці, толейтові базальти, циркон, вік метаморфічного перетворення, мезопротерозой, Одеський кар'єр, Середнє Побужжя, Український щит.

L.M. Stepanyuk, V.A. Gatsenko, S.B. Lobach-Zhuchenko, V.V. Balagansky, Sh.K. Baltybaev, T.I. Dovbush, A.V. Yurchenko

POTASSIC MAFIC DIKES OF THE BUG GRANULITE COMPLEX: GEOLOGICAL SETTING, CHEMICAL COMPOSITION, PETROGENESIS, AGE

The swarm of metamorphosed dikes of mafic composition with essential high content of biotite is found in the Odessa open pit (Middle Bug area). The rocks are metamorphosed in the conditions of granulitic facies. They are represented by biotite-twopyroxene crystalloschists comprised by oligoclase, salite-augite, hypersthene and phlogopite. Ore minerals are represented by ilmenite and pyrite. Apatite, calcite, zircon were found among accessory minerals. Biotite-pyroxene crystalloschists are characterised by high content of SiO_2 , MgO and alkalis (especially K_2O), moderate TiO_2 , Al_2O_3 and low content of CaO that is not typical of the basic rocks of the Middle Bug area. Geochemical features of crystalloschists of both groups unequivocally indicate the magmatic origin of primary rocks. As to chemical composition the rocks are related to andesite-basalt — trahytic andesite-basalt similar to potassic alkaline type. By total amount of alkaline oxides the biotite-pyroxene occupies the border position between moderately alkaline basic rocks and rocks of normal series. Among geochemical features of trace element biotite-pyroxene crystalloschists, in comparison with the metamorphic rocks of tholeiitic composition, a higher content of Ni, Cr, Ba, Rb, Sr, Nb and LREE (La–Nd) and lower of CaO, P, V, Y, HREE (Dy–Lu) are shown. Low total content of REE, high degree of fractionation of rare-earth elements and weak positive europium anomaly are typical of high potassic metamorphic rocks. High potassic mafic rocks are characterized by significantly higher degree of melting (La/Yb) and higher depth of protholith (Dy/Yb) in comparison with methabasites of tholeiitic composition. According to these parameters they are similar to high titanium biotitic amphibolites of the Chemerpol structure that is located in the Middle Bug area. As to geochemical features the potassic methamafic rocks are similar to innerplate basalts and resemble sanukitoides, products of partial melting of metasomatically enriched mantle. The age of biotite-pyroxene crystalloschists is determined by classical uranium-lead method on accessory zircons. The age of zircons from sample UR-90 is estimated at 1987 ± 17 , from sample UR-105 — at 1988.1 ± 4.2 Ma that is slightly higher than the age of zircons obtained from dikes of amphibole-garnet methamafic rocks of the Middle Bug area.

Keywords: potassic methamafic rocks, biotite-twopyroxene crystalloschists, garnet-clinopyroxene crystalloschists, tholeiitic basalts, zircon, age of the metamorphic transformation, Mesoproterozoic, Odessa open pit, the Middle Bug area, the Ukrainian Shield.

УДК 550.424.4

О.В. Марініч, К.Є. Перкатий, І.Л. Колябіна, Г.М. Бондаренко

ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України"

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

E-mail: marinich2010@ukr.net

ФАКТОРИ МІГРАЦІЇ ^{226}Ra , ^{210}Pb ТА ^{210}Po У ХВОСТОСХОВИЩАХ КОЛИШНЬОГО ВО "ПРИДНІПРОВСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЗАВОД"

Визначено фізико-хімічні форми знаходження ^{226}Ra , ^{210}Pb і ^{210}Po та фактори, що обумовлюють їхній розподіл у хвостосховищах колишнього Виробничого об'єднання "Придніпровський хімічний завод". Встановлено, що основними факторами, які впливають на міграцію ^{226}Ra , є загальна вологість матеріалу, вміст барію, марганцю та розчинних сульфатів. Міграція ^{210}Pb залежить від величини рН водної витяжки матеріалів та вмісту сірки у них. Рухливість ^{210}Po залежить від величини рН водної витяжки матеріалів і вмісту пилуватої фракції у матеріалах хвостосховищ.

Ключові слова: хвостосховища, відходи уранопереробної промисловості, радіонукліди уранового ряду, фізико-хімічні форми знаходження радіонуклідів, міграційна здатність радіонуклідів.

Вступ. У результаті переробки уранових руд колишнім Виробничим об'єднанням "Придніпровський хімічний завод" (ВО "ПХЗ") накопичений значний обсяг відходів. Підприємство припинило роботу, але хвостосховища є постійним джерелом радіонуклідного забруднення ґрунтів, повітря, поверхневих та підземних вод. На даний час у м. Дніпродзержинськ та його околицях розміщено сім хвостосховищ ВО "ПХЗ" — надзвичайно складних об'єктів з особливими фізико-хімічними умовами, які сформувалися внаслідок тривалого перебування на денній поверхні відходів, представлених переважно рудною пульпою з іншими промисловими, будівельними та побутовими відходами. Складність вивчення цих об'єктів зумовлена й відсутністю аналогів у природному середовищі, оскільки "хвости" тут є продуктом технологічного процесу переробки уранової руди. Рудна пульпа, так звана пішана фракція, збіднена на уран, однак містить значну кількість продуктів його розпаду, що не були вилучені під час вилуговування урану з руди. Серед радіонуклідів природних рядів

розпаду суттєвий внесок у радіаційне забруднення навколишнього середовища належить ^{226}Ra та його дочірнім радіонуклідам — ^{210}Pb і ^{210}Po внаслідок здатності їх до водної та повітряної міграції. Їхня міграційна здатність у водному середовищі значною мірою визначена фізико-хімічними формами знаходження, що є функцією низки чинників, у тому числі хімічного складу матеріалів хвостосховищ. Таким чином, дослідження впливу хімічного складу відходів на фізико-хімічні форми знаходження природних радіонуклідів у хвостосховищах колишнього ВО "ПХЗ" є необхідним для оцінки і прогнозування радіоекологічної ситуації на прилеглих територіях.

Метою даного дослідження є встановлення параметрів хімічного складу відходів хвостосховищ ВО "ПХЗ", що впливають на розподіл та міграційну здатність ^{226}Ra , ^{210}Pb та ^{210}Po .

Методика досліджень. Для досліджень були відібрані зразки відходів чотирьох хвостосховищ ВО "ПХЗ": Західне, Центральний яр, Дніпровське та Сухачівське (І секція). Було пробурено по одній свердловині на кожному хвостосховищі та відібрано по три-чотири зразка з кожного ядра з різної глибини масою близько 5 кг кожен.

© О.В. МАРІНІЧ, К.Є. ПЕРКАТИЙ,
І.Л. КОЛЯБІНА, Г.М. БОНДАРЕНКО, 2013

Підготовка зразків до експерименту з визначення фізико-хімічних форм знаходження ^{226}Ra , ^{210}Pb та ^{210}Po полягала у висушуванні за температури $105\text{ }^\circ\text{C}$ до незмінної маси, подрібненні великих уламків конгломератів та просіюванні крізь сито з діаметром отворів 2 мм.

Визначення фізико-хімічних форм знаходження ^{226}Ra , ^{210}Pb та ^{210}Po у зразках матеріалів хвостосховищ виконували за методикою послідовного вилуговування дистильованою водою та 1 N розчином ацетату амонію [7]. Частку активності радіонуклідів, що переходила у водний розчин, вважали приналежною до водорозчинної форми. До іонообмінних (обмінних) форм радіонуклідів відносили сполуки, вилуговані розчином ацетату амонію. Ці дві форми пов'язані між собою обмінним коефіцієнтом розподілу і в сумі складають мобільну форму, схильну до водної міграції [4].

Визначення активності ^{226}Ra , ^{210}Pb та ^{210}Po у зразках відходів та витяжках виконували із застосуванням, відповідно, γ -, β - та α -спектрометричних методів, детально описаних у [1, 3].

Визначення показників хімічного складу відходів хвостосховищ та їхніх водних витяжок здійснювали з використанням методів силікатного аналізу, емісійної спектроскопії, комплекснометричного методу визначення сульфат-іона у водних розчинах та потенціо-

метричного методу визначення водневого показника водних розчинів. Вміст пилюватої фракції ($<0,05\text{ мм}$) та загальну вологість зразків визначали згідно з [2].

Результати та обговорення. Для зразків хвостосховищ колишнього ВО "ПХЗ" визначено частки водорозчинної та іонообмінної форм знаходження ^{226}Ra , ^{210}Pb та ^{210}Po (табл. 1; рис. 1–3).

Максимальний вміст водорозчинних і обмінних форм ^{226}Ra був встановлений у хвостосховищі Західне і складав, відповідно, 1,62 та 7,87 % від валового вмісту для зразка з глибини 6,5–7 м. Найнижчі значення частки водорозчинних форм ^{226}Ra характерні для хвостосховищ Дніпровське, Сухачівське (І секція) та Центральний яр: у водних витяжках деяких зразків відходів цих хвостосховищ вміст ^{226}Ra був нижчий, ніж межа виявлення за методикою. Мінімальні значення частки обмінної форми ^{226}Ra спостережено у хвостосховищі Центральний яр ($<0,12\text{ \%}$ від валового вмісту).

Максимальний вміст водорозчинних форм ^{210}Pb був встановлений у зразку відходів зі хвостосховища Дніпровське з глибини 8–8,5 м і становив 0,35 % від валового вмісту. Найнижче значення частки водорозчинних форм ^{210}Pb одержано для зразків відходів з хвостосховища Сухачівське (І секція). У водних витяжках двох зразків відходів цього хвостосхо-

Таблиця 1. Активність та фізико-хімічні форми знаходження ^{226}Ra , ^{210}Pb та ^{210}Po у зразках матеріалів хвостосховищ
Table 1. Activity and physicochemical forms of ^{226}Ra , ^{210}Pb and ^{210}Po in samples of uranium mill tailings of PA "PCP"

Хвостосховище	Глибина, м	^{226}Ra			^{210}Pb			
		1	2	3	1	2	3	
Дніпровське	7–7,5	$12,1 \pm 1,2$	Н. м. в.	$0,79 \pm 0,23$	$15,9 \pm 6,3$	Н. м. в.	$<6,86$	
	8–8,5	$27,5 \pm 2,7$	$<0,044$	$0,14 \pm 0,04$	$28,95 \pm 7,49$	$0,35 \pm 0,09$	$0,69 \pm 0,18$	
	10,5–11	$26,2 \pm 2,3$	—	$1,09 \pm 0,23$	$<16,7$	—	$<6,89$	
	11–11,5	31 ± 3	$<0,13$	$0,48 \pm 0,1$	18 ± 12	$<3,21$	$<6,94$	
Центральний яр	3,5–4	$44,6 \pm 4,0$	$0,014 \pm 0,003$	$0,12 \pm 0,05$	<26	$<0,035$	$<0,39$	
	9–9,5	71 ± 6	$<0,03$	$<0,1$	36 ± 13	$0,24 \pm 0,087$	$0,64 \pm 0,23$	
	16–16,5	$41,8 \pm 3,9$	$0,023 \pm 0,005$	$<0,22$	$26,6 \pm 16,6$	$0,16 \pm 0,099$	$0,55 \pm 0,34$	
Сухачівське (І секція)	2–3	$5,1 \pm 0,5$	$<0,49$	$1,31 \pm 1,01$	$7,29 \pm 1,96$	Н. м. в.	$0,731 \pm 0,19$	
	12–12,5	$13,3 \pm 1,3$	$<0,02$	$1,6 \pm 0,7$	$26,7 \pm 6,93$	"	$0,108 \pm 0,028$	
	19–20	$12,1 \pm 1,3$	Н. м. в.	$2,53 \pm 0,93$	$43,9 \pm 11,23$	$0,014 \pm 0,0036$	$0,151 \pm 0,038$	
Західне	6,5–7	$3,8 \pm 0,4$	$1,62 \pm 1,11$	$7,87 \pm 1,87$	$8,3 \pm 2,23$	$0,086 \pm 0,023$	$0,639 \pm 0,17$	
	10–10,5	$3,8 \pm 0,4$	$<0,081$	$3,67 \pm 0,87$	$11,08 \pm 2,95$	$0,096 \pm 0,026$	$0,86 \pm 0,23$	
	12–12,5	$3,5 \pm 0,04$	$<0,6$	$6,09 \pm 1,29$	$55,66 \pm 14,13$	Н. м. в.	$0,275 \pm 0,069$	

Примітка. Н. м. в. — нижче межі виявлення за методикою; 1 — активність у відходах, Бк/г; 2 — частка водорозчинної форми. Н. м. в. — below the revealing boundary by the method; 1 — activity in wastes, Bq/g; 2 — part of water-soluble

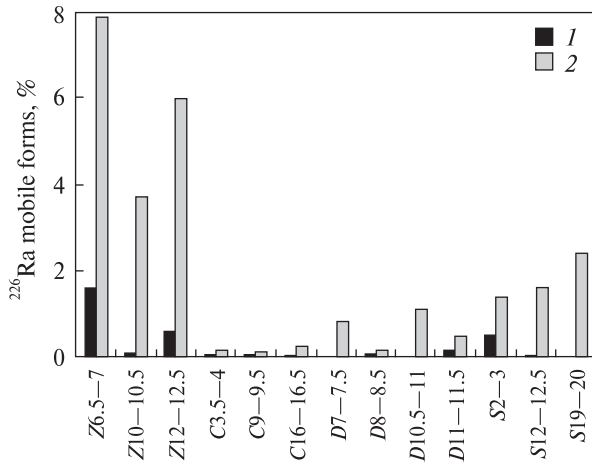


Рис. 1. Вміст мобільних форм ²²⁶Ra у відходах хвостосховищ колишнього ВО "ПХЗ" (тут і на рис. 2, 3): 1 — водорозчинні, 2 — іонообмінні; у підписах по осі абсцис літерами позначені хвостосховища (тут і на рис. 2, 3): Z — Західне, C — Центральний яр, D — Дніпровське, S — Сухачівське (I секція), цифрами — інтервал глибини відбору зразка в метрах

Fig. 1. Content of ²²⁶Ra mobile forms in PA "PCP" tails (here and Fig. 2, 3): 1 — water-soluble, 2 — ion-exchange; in legend: on X-axis the tailing dumps (here and Fig. 2, 3): Z — Zahidne, C — Centralny Yar, D — Dniprovskie, S — Sukhachivske (I section) and the sampling depth interval in meters is marked by figures

вища (з глибини 2—3 та 12—12,5 м) вміст ²¹⁰Pb був нижчий, ніж межа виявлення за методикою. Найбільша частка обмінних форм ²¹⁰Pb була встановлена для зразків відходів з хвостосховища Західне і становила 0,86 % від ва-

колишнього ВО "ПХЗ"

²¹⁰ Po		
1	2	3
5,52 ± 0,64	5,6E-3 ± 1,5E-3	0,0156 ± 0,0038
7,52 ± 0,73	3,76E-4 ± 1,1E-4	0,0439 ± 0,0095
—	—	—
—	—	—
41 ± 2,96	—	—
37,76 ± 2,83	—	—
—	—	—
2,68±0,19	1,2E-3 ± 4,4E-4	0,065 ± 0,0088
10,27±0,92	3E-3 ± 4,14E-4	0,0167 ± 0,0024
7,85±0,62	1,18E-3 ± 3,2E-4	0,127 ± 0,023
2,07±0,21	7,92E-3 ± 2E-3	0,161 ± 0,031
2,82±0,27	0,019 ± 0,004	0,039 ± 0,0093
3,07 ± 0,29	0,025 ± 0,0056	0,079 ± 0,018

чинних форм, %; 3 — частка іонообмінних форм, %.
forms, %; 3 — part of ion-exchange forms, %.

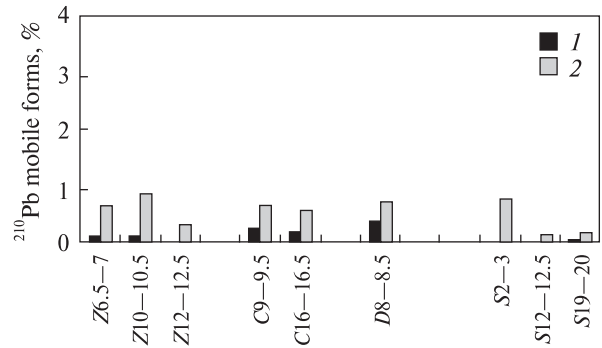


Рис. 2. Вміст мобільних форм ²¹⁰Pb у відходах хвостосховищ колишнього ВО "ПХЗ"

Fig. 2. Content of ²¹⁰Pb mobile forms in PA "PCP" tails

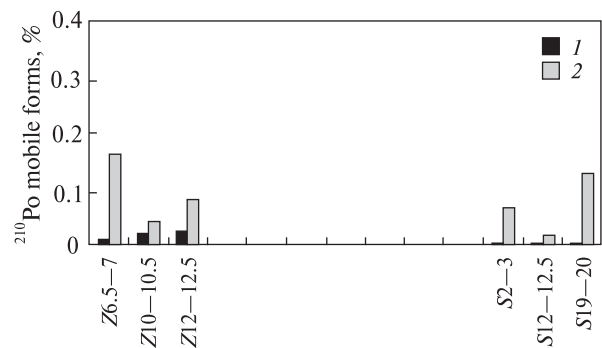


Рис. 3. Вміст мобільних форм ²¹⁰Po у відходах хвостосховищ колишнього ВО "ПХЗ"

Fig. 3. Content of ²¹⁰Po mobile forms in PA "PCP" tails

лового вмісту для зразка з глибини 10—10,5 м. Мінімальне значення частки обмінної форми ²¹⁰Pb зафіксовано для хвостосховища Сухачівське (I секція) (0,11 % від валового вмісту).

Визначення фізико-хімічних форм знаходження ²¹⁰Po виконали лише для зразків відходів хвостосховищ Західне та Сухачівське (I секція). Загалом, для умов хвостосховища Західне встановлено вищий вміст водорозчинних форм ²¹⁰Po, максимальна частка була одержана для зразка з глибини 10—10,5 м і становила 0,019 % від валового вмісту. Найнижчі значення вмісту водорозчинних форм ²¹⁰Po було встановлено для умов хвостосховища Сухачівське (I секція), мінімальне — близько 0,0012 % у зразку з глибини 19—20 м. Найбільший вміст обмінних форм ²¹⁰Po, зафіксований у зразках відходів хвостосховища Західне, становить 0,16 % від валового вмісту для зразка з глибини 6,5—7 м. Мінімальне значення вмісту частки обмінної форми ²¹⁰Po визначено у зразку з глибини 12—12,5 м з хвостосховища Сухачівське (I секція) (0,0167 % від валового вмісту).

Таким чином, згідно з результатами визначення фізико-хімічних форм ^{226}Ra , ^{210}Pb і ^{210}Po у зразках відходів досліджуваних хвостосховищ ВО "ПХЗ", вміст мобільних форм помітно зменшується у ряду $^{226}\text{Ra} > ^{210}\text{Pb} > ^{210}\text{Po}$. Згідно з узагальненими даними [7], вміст рухомих форм цих радіонуклідів в умовах ґрунтів практично не відрізняється, вміст іонообмінної складової для них змінюється у межах 0—23 %. Однією з відмінностей відходів хвостосховищ від ґрунту є відсутність або низький вміст ґрунтової органічної речовини (її вміст може бути пов'язаний зі штучним розміщенням на поверхні хвостосховища ґрунтового шару). Відомо, що органічна речовина ґрунту відіграє значну роль у міграції цих радіонуклідів, а отже, відмінність їхньої міграційної здатності за умов хвостосховищ від поведінки у ґрунті може бути пов'язана саме з низьким вмістом органічної складової у досліджуваних об'єктах.

Незважаючи на контрастність умов, виявлених у хвостосховищах (табл. 2), були встановлені зв'язки між розподілом ^{226}Ra , ^{210}Pb і ^{210}Po , їхніх фізико-хімічних форм і деякими параметрами хімічного та гранулометричного складу матеріалів. Ці тенденції притаманні і природним об'єктам. Зокрема, для ^{226}Ra виявлено зв'язок між його активністю у відходах, вмістом його мобільних форм та вмістом барію у відходах хвостосховищ (рис. 4) і концен-

трацією сульфат-іона у водних витяжках матеріалів хвостосховищ (рис. 5).

За збільшення вмісту барію у зразках збільшується вміст ^{226}Ra та зменшується частка його мобільних форм. Такі тенденції цілком закономірні: у присутності барію (носія) радію поводить відповідно до його геохімічних особливостей [6]. Зменшення частки мобільних форм зі збільшенням вмісту барію у зразках можна пояснити фіксацією радію у складі радіобариту.

Аналогічна тенденція спостерігається зі зміною вмісту сульфат-іона у водних витяжках зразків, що обумовлено наявністю розчинних сульфатів у відходах хвостосховищ. Зі збільшенням вмісту SO_4^{2-} збільшується активність ^{226}Ra та зменшується частка його мобільних форм. Така поведінка радію в описаних умовах подібна до його поведінки у природних водах: сульфатний тип вод сприяє фіксації ^{226}Ra за рахунок співосадження з сульфатами хімічних аналогів [7].

Для зразків матеріалів хвостосховищ ВО "ПХЗ" виявлено тенденцію до зменшення частки мобільних форм ^{226}Ra зі збільшенням значень загальної вологості зразків (рис. 6). Імовірно, це пов'язано зі слабкою фіксацією радію матеріалом: за вищої вологості відбувається інтенсивніше винесення міграційно здатних форм, внаслідок чого у відходах залишаються тільки міцно зв'язані форми знаходження ^{226}Ra .

Таблиця 2. Деякі властивості матеріалів хвостосховищ колишнього ВО "ПХЗ"

Table 2. Brief characteristics of PA "PCP" tailings

Хвостосховище	Глибина, м	Загальна вологість, % [12]	Вміст пилюватої фракції (<0,05 мм), %	рН водної витяжки	SO_4^{2-} у водній витяжці, мг/дм ³	Вміст, %		
						SO_3	MnO	Ba
Дніпровське	7—7,5	29,8	—	7,18	3451	2,74	0,18	0,015
	8—8,5	62	—	7,68	4003	2,05	0,45	0,03
	10,5—11	83,4	—	6,68	4051	5,99	1,44	0,04
	11—11,5	74,2	—	7,5	5537	9,1	1,08	0,05
Центральний яр	3,5—4	50,5	—	2,53	5650	8,72	0,02	0,04
	9—9,5	69,5	—	3,12	4449	6,7	0,02	—
	16—16,5	70	—	3,15	3728	6,87	0,08	0,05
Сухачівське (І секція)	2,0—3	57	73,33	7,38	5056	11,71	0,02	0,015
	12—12,5	52,1	74,7	7,48	3007	21,83	0,24	0,03
	19—20	72,5	76,6	7,46	3488	19,8	0,38	0,03
Західне	6,5—7	18	50,97	7,95	277	0,02	0,06	0,01
	10—10,5	22,2	50,04	9,76	205	0,02	0,03	0,01
	12—12,5	23,9	51,79	9,78	253	0,02	0,02	0,01

Примітка. Ba — за даними емісійного спектрального аналізу.

Note. Ba — by the data of emission spectral analysis.

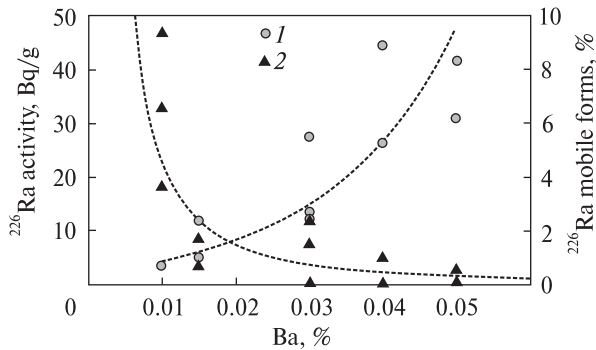


Рис. 4. Залежність активності ^{226}Ra (1) та вмісту його мобільних форм (2) від вмісту барію у матеріалах хвостосховищ колишнього ВО "ПХЗ"

Fig. 4. Total ^{226}Ra activity (1) and content of its mobile forms (2) as a function of barium content in PA "PCP" tails

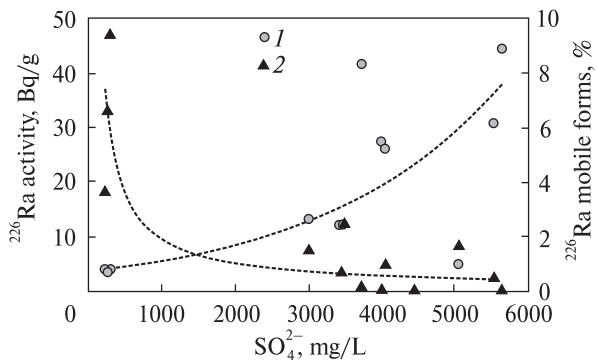


Рис. 5. Залежність активності ^{226}Ra (1) та вмісту його мобільних форм (2) від концентрації сульфат-іонів у водних витяжках матеріалів хвостосховищ колишнього ВО "ПХЗ"

Fig. 5. Total ^{226}Ra activity (1) and content of its mobile forms (2) as a function of SO_4^{2-} content in water extracts of PA "PCP" tails

Для зразків матеріалів хвостосховищ Дніпровське, Сухачівське (I секція) та Західне виявлено тенденцію до збільшення активності ^{226}Ra зі збільшенням вмісту марганцю у відходах. Відомо, що ^{226}Ra схильний до сорбції двооксидом марганцю [11]. Проте, за даними рентгенівського фазового аналізу, у досліджуваних зразках не було виявлено самостійних фаз двооксиду марганцю: за даними хімічного та спектрального досліджень вміст марганцю дуже низький (табл. 2). Аналогічний зв'язок між вмістом ^{226}Ra та марганцю для зразків матеріалу хвостосховища Центральний яр не вкладався у цю тенденцію. Скоріш за все, високий вміст радію у зразках цього хвостосховища пов'язаний із іншим походженням уранової руди, відходи від переробки якої складавали у цьому хвостосховищі. Однак це не

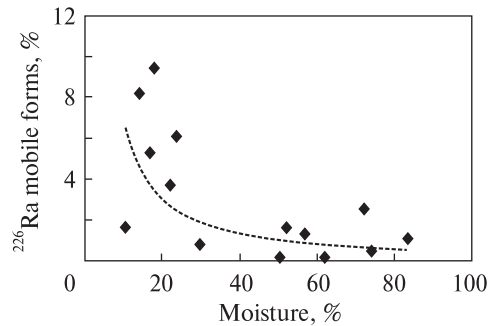


Рис. 6. Залежність вмісту мобільних форм ^{226}Ra від загальної вологості матеріалів хвостосховищ колишнього ВО "ПХЗ"

Fig. 6. Content of ^{226}Ra mobile forms as a function of total moisture content in PA "PCP" tails

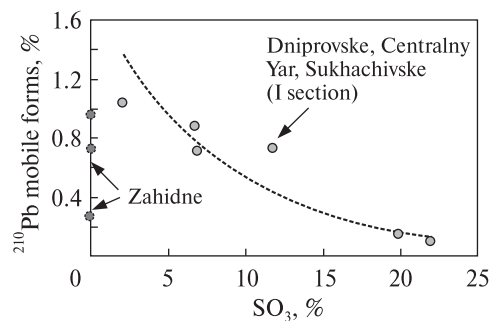


Рис. 7. Залежність частки мобільних форм ^{210}Pb від вмісту SO_3 у матеріалах хвостосховищ колишнього ВО "ПХЗ"

Fig. 7. Content of ^{210}Pb mobile forms as a function of SO_3 content in PA "PCP" tails

єдине можливе пояснення даного відхилення. Відомо, що до хвостосховищ скидали й інші відходи, зокрема фосфогіпс, який в залежності від походження вихідної фосфатної руди може містити багато природних радіонуклідів [10].

Вміст мобільних форм ^{210}Pb у зразках із хвостосховищ Дніпровське, Сухачівське (I секція) та Центральний яр зменшується зі збільшенням вмісту SO_3 у відходах (рис. 7). Численні дослідження показали, що за окиснювальних умов фази PbSO_4 , $\text{Pb}_4\text{SO}_4(\text{CO}_3)_2 \times (\text{OH})_2$ і $\text{Ba}_{(1-x)}\text{Pb}_x\text{SO}_4$ можуть контролювати концентрацію свинцю у природних системах (наприклад [13]). Для зразків матеріалу хвостосховища Західне не виявлено залежності вмісту мобільних форм ^{210}Pb від вмісту SO_3 , оскільки наявність останнього зумовлена переважно наявністю гіпсу у матеріалі інших хвостосховищ (у матеріалах із Західного хвостосховища, за даними рентгенофазового аналізу, гіпс не виявлено). Тому розподіл фізико-хімічних форм ^{210}Pb в умовах хвостосховища

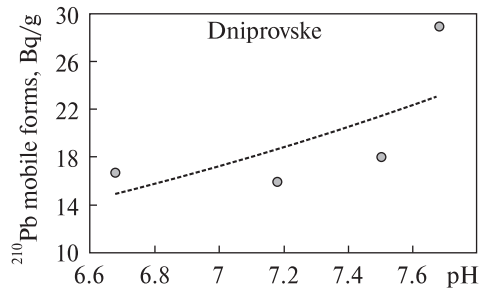


Рис. 8. Залежність валового вмісту ^{210}Pb від величини рН водної витяжки матеріалів хвостосховища Дніпровське колишнього ВО "ПХЗ"

Fig. 8. Total ^{210}Pb activity as a function of water extract pH of Dniprovsk tailing dump of PA "PCP"

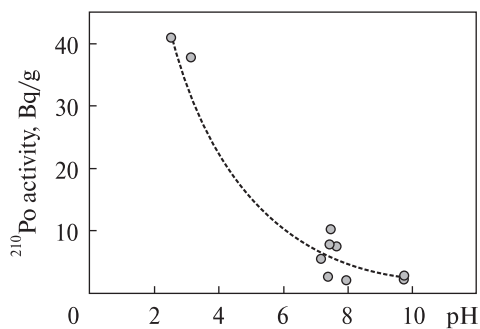


Рис. 9. Залежність активності ^{210}Po від величини рН водних витяжок матеріалів хвостосховищ колишнього ВО "ПХЗ"

Fig. 9. Total ^{210}Po activity as a function of water extracts pH of PA "PCP" tails

Західне контролюється, скоріш за все, іншими факторами.

У хвостосховищі Дніпровське спостережено певну тенденцію до збільшення активності ^{210}Pb у відходах зі збільшенням величини рН водної витяжки (рис. 8). Це добре узгоджується з численними даними, одержаними в результаті досліджень розподілу свинцю у ґрунтах [9, 13]. Зі збільшенням значень рН збільшується ступінь адсорбції свинцю ґрунтом. Однак виявлений зв'язок між активністю ^{210}Pb та величиною рН водної витяжки відходів не є спільним для всіх досліджуваних хвостосховищ. Це дає змогу припускати, що міграцію ^{210}Pb визначають інші, впливовіші фактори, а збільшення величини рН лише сприяє його фіксації.

Для ^{210}Po було виявлено тенденцію до зменшення його активності у зразках відходів хвостосховищ зі збільшенням величини рН водної витяжки (рис. 9). Водночас збільшення значень рН призводить до зменшення співвідношень активності ^{210}Po і ^{210}Pb (рис. 10),

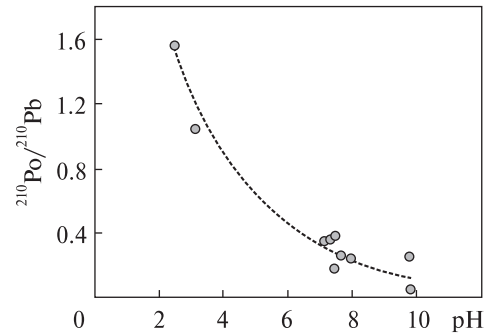


Рис. 10. Залежність співвідношення $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ від значення водневого показника водних витяжок матеріалів хвостосховищ колишнього ВО "ПХЗ"

Fig. 10. Ratio of $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ activities as a function of pH of water extracts of PA "PCP" tails

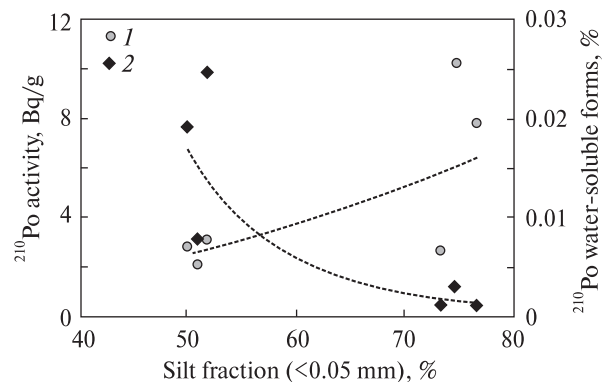


Рис. 11. Залежність активності ^{210}Po (1) та частки його водорозчинних форм (2) від вмісту пилюватої фракції (<0,05 мм) у зразках матеріалів хвостосховищ Сухачівське (I секція) та Західне

Fig. 11. Total ^{210}Po activity (1) and content of its water-soluble forms (2) as a function of silt fraction (<0.05 mm) content in Sukhachivsk (I section) and Zahidne tailings dumps of PA "PCP"

що свідчить про винесення полонію з матеріалу хвостосховищ зі збільшенням їхньої лужності. Як відомо, поведінка полонію у розчинах значною мірою визначена величиною рН [7]. За значень рН 2—3 полоній перебуває у гідролізованій катіонній формі, а гідролізовані форми взагалі схильні до адсорбції. Тому в цій області значень рН ступінь сорбції полонію досить висока. За подальшого підвищення рН (понад 7) полоній утворює від'ємно заряджені радіоколіди, утворені продуктами гідролізу. Тому адсорбція знижується до мінімуму за рН 8—10 [5, 8].

Для зразків матеріалів із хвостосховищ Сухачівське (I секція) та Західне було виявлено тенденцію до збільшення загального вмісту ^{210}Po та зменшення вмісту його водорозчин-

них форм зі збільшенням вмісту пилуватої фракції у відходах (рис. 11). Відомо, що наявність дрібнодисперсної фракції у ґрунтах відіграє значну роль у геохімії полонію [7]. Для умов хвостосховищ встановлено, що зі збільшенням її вмісту ступінь вилуговування полонію зменшується. Однак варто врахувати, що матеріали досліджуваних хвостосховищ суттєво розрізняються за величиною рН водної витяжки. Тому, враховуючи обмеженість даних, ми не можемо остаточно визначити, котрий з цих двох чинників відіграє більшу роль у розподілі ^{210}Po та його фізико-хімічних форм. Цілком ймовірно, що ці фактори діють протилежно.

Висновки. 1. Визначено фізико-хімічні форми знаходження ^{226}Ra , ^{210}Pb і ^{210}Po в умовах хвостосховищ колишнього ВО "ПХЗ". Вміст мобільних форм зменшується у ряду $^{226}\text{Ra} > ^{210}\text{Pb} > ^{210}\text{Po}$, що відображає різницю у інтенсивності міграції цих радіонуклідів за умов досліджуваних хвостосховищ.

2. Встановлені основні чинники, що зумовлюють розподіл та вміст фізико-хімічних форм знаходження ^{226}Ra , ^{210}Pb і ^{210}Po в умовах хвостосховищ ВО "ПХЗ". Вміст ^{226}Ra та частка його мобільних форм визначені вмістом барію та розчинних сульфатів у відходах хвостосховищ. Зі збільшенням вмісту барію та розчинних сульфатів вміст ^{226}Ra зростає, а частка його мобільних форм зменшується. Це свідчить про фіксацію радію у складі радіобариту. Вміст мобільних форм ^{226}Ra зменшується також зі збільшенням значень загальної вологості матеріалів хвостосховищ, що може свідчити про інтенсивніше винесення слабо зв'язаних форм радію.

3. Виявлено, що вміст мобільних форм ^{210}Pb залежить від вмісту оксиду сірки у відходах. За кислих та близьких до нейтральних умов середовища (рН 2,5–7,7) вміст мобільних форм ^{210}Pb зменшується зі збільшенням вмісту сірки у відходах.

4. Вміст водорозчинних форм ^{210}Po залежить від масової частки пилуватої фракції (<0,05 мм) та величини рН водної витяжки відходів хвостосховищ. Зі збільшенням вмісту пилуватої фракції вміст водорозчинних форм ^{210}Po зменшується, що свідчить про міцнішу фіксацію полонію на пилуватій фракції. Зі збільшенням величини рН водної витяжки матеріалів збільшується вміст водорозчинних форм ^{210}Po . Це зумовлено тим, що за лужних

умов середовища полоній перебуває у аніонній формі, отже практично не фіксується мінеральною складовою відходів.

5. Встановлено, що зі збільшенням значення рН водної витяжки матеріалів хвостосховищ співвідношення $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ зменшується, тобто в умовах лужного середовища ^{210}Po виноситься інтенсивніше, ніж ^{210}Pb . Це пояснюється різною геохімічною поведінкою свинцю та полонію.

*Роботу виконано за підтримки ДП "Бар'єр".
Автори вдячні с. н. с. В.П. Процаку (Національний університет біоресурсів і природокористування України) за надання доступу до об'єктів досліджень, с. н. с. В.В. Гудзенку (Інститут геологічних наук НАН України), пров. інж. В.І. Власенку (ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України"), гол. н. с. А.І. Самчуку (Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України) та с. н. с. С.Є. Левчуку (Національний університет біоресурсів і природокористування України) за допомогу у виконанні аналітичних робіт.*

ЛІТЕРАТУРА

1. Бондаренко Г.Н., Маринич О.В., Гудзенко В.В., Колябина И.Л. Новый поход к совместному определению ^{210}Po , ^{210}Pb , $^{235,238}\text{U}$, $^{230,232}\text{Th}$, ^{226}Ra в одном образце породы // Материалы VI Междунар. науч.-практ. конф. "Тяжелые металлы и радионуклиды в окружающей среде". — Семей-Казахстан, 2010. — Т. 2. — С. 199–202.
2. Ломтадзе В.Д. Методы лабораторных исследований физико-механических свойств горных пород: Руководство к лаборатор. занятиям по инженер. геологии. — Л.: Недра, 1972. — 312 с.
3. Маринич О.В., Бондаренко Г.Н., Колябина И.Л., Гудзенко В.В. Миграционная способность радионуклидов уранового ряда в хвостохранилище "Днепровское": 36. наук. пр. ІГНС. — К., 2009. — Вип. 17. — С. 10–19.
4. Радиогеохимия в зоне влияния Чернобыльской АЭС / Под ред. Э.В. Собоновича. — Киев: Наук. думка, 1992. — 146 с.
5. Старик Е.И. Основы радиохимии. — Л.: Наука, 1969. — 647 с.
6. Титаева Н.А. Ядерная геохимия: Учеб. — 2-е изд. испр. и доп. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 2000. — 336 с.
7. Тяжелые естественные радионуклиды в биосфере. Миграция и биологическое действие на популяции и биогеоценозы / Под ред. Р.М. Алексахина. — М.: Наука, 1990. — 368 с.
8. Figgins P.E. The Radiochemistry of Polonium // National Technical Information Service. — U.S. Dep. of Commerce, Springfield, Virginia, 1961.
9. Jain C.K., Ram D. Adsorption of metal ions on bed sediments // Hydrol. Sci. J. — 1997. — 42 (5). — P. 713–723.

10. *Naturally occurring radionuclides in phosphogypsum*: Ref. material IAEA 434 // IAEA. — Vienna, 2010.
11. *Oana A.R., Robert C.B., Liviu D.B. et al.* Determination of long-lived radionuclides in water by alpha spectrometry // AES Bioflux. — 2011. — 3, Is. 2. — P. 148—155.
12. *Protsak V., Kasparov V., Maloshtan I. et al.* Assessment of distribution coefficients (K_d) of radionuclides of the uranium-thorium chain in the uranium manufacturing tailing dumps // The New Uranium Mining Boom. — 1st ed. — 2011. — P. 143—150.
13. *Understanding variation in partition coefficient, K_d , values. Vol. II: Rev. of Geochemistry and Available K_d Values for Cadmium, Cesium, Chromium, Lead, Plutonium, Radon, Strontium, Thorium, Tritium (3H), and Uranium* // Rep. of US Environmental Protection Agency. — Washington, 1999.

Надійшла 18.03.2013

*О.В. Маринич, К.С. Перкатий,
И.Л. Колябина, Г.М. Бондаренко*

**ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ^{226}Ra , ^{210}Pb
И ^{210}Po В ХВОСТОХРАНИЛИЩАХ
БЫВШЕГО ПО "ПРИДНЕПРОВСКИЙ
ХИМИЧЕСКИЙ ЗАВОД"**

Определены физико-химические формы нахождения ^{226}Ra , ^{210}Pb и ^{210}Po , а также факторы, обуславливающие их распределение в хвостохранилищах бывшего Производственного объединения "Приднепровский химический завод". Установлено, что основными факторами, ограничивающими миграцию ^{226}Ra , служат общая влажность материала, содержание бария, марганца и растворимых сульфатов в отходах хвостохранилищ. Миграционная способность ^{210}Pb зависит от величины pH водной вытяжки материалов и содержания серы в отходах. Подвижность ^{210}Po в условиях хвостохранилищ обусловлена величиной pH водной вытяжки материалов и содержанием пылевой фракции в отходах хвостохранилищ.

Ключевые слова: хвостохранилища, отходы ураноперерабатывающей промышленности, радионуклиды уранового ряда, физико-химические формы нахождения радионуклидов, миграционная способность радионуклидов.

*O.V. Marinich, K.Ye. Perkaty,
I.L. Koliabina, G.M. Bondarenko*

**FACTORS AFFECTING ^{226}Ra , ^{210}Pb AND ^{210}Po
MIGRATION IN TAILINGS DUMPS
OF THE FORMER PRODUCTION ASSOCIATION
"PRYDNIPROVSKY CHEMICAL PLANT"**

Physicochemical forms of ^{226}Ra , ^{210}Pb and ^{210}Po as well as factors affecting their distribution under conditions of uranium mill tailings dumps of Production Association "Prydniprovsky Chemical Plant" have been determined. Tails samples of different depths from four dumps were analyzed for content of mobile forms (water-soluble and ion-exchangeable) using sequential extraction technique. Distilled water and 1 N ammonium acetate were used as extractants. It was determined that the content of mobile forms decreases in order $^{226}\text{Ra} > ^{210}\text{Pb} > ^{210}\text{Po}$ which reflects difference in their migration ability under considered conditions. The chemical composition and other characteristics of samples from different dumps were far different. These differences cause the difference in ^{226}Ra , ^{210}Pb and ^{210}Po behavior. The activity of ^{226}Ra in tails increases and content of its mobile forms decreases with the increase of barium and soluble sulfates content. It indicates that ^{226}Ra fixation in radiobarite occurs. The content of mobile forms decreases with the increase of total humidity of tails. The increasing of ^{226}Ra activity with manganese content was detected in samples from some tailings dumps. The content of ^{210}Pb mobile forms decreases with the increase of sulphur content in acid and near neutral medium (pH 2.5—7.7). The content of ^{210}Po water-soluble forms decreases with the increase of silt fraction content (<0.05 mm) that indicates predominant fixation of ^{210}Po on fine fraction. The increase of water extract pH leads to the increase of content of ^{210}Po water-soluble forms that is due to polonium presence in anionic form under alkaline conditions. It results in ^{210}Po low sorption on tails of mineral constituent in alkaline medium. The $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ activity ratio decreases in such medium that indicates more intense removal of ^{210}Po under alkaline conditions. It can be explained by different geochemical behavior of lead and polonium.

Keywords: tailings dumps, uranium processing wastes, ^{238}U series radionuclides, physicochemical speciation of radionuclides, migration ability of radionuclides.

Н.Н. Павлунь, А.А. Сиворонов

Львовский национальный университет имени Ивана Франко
79005, г. Львов, Украина, ул. Грушевского, 4
E-mail: zaggeol@franko.lviv.ua

РЕЦЕНЗИЯ НА ТРЕХТОМНОЕ ИЗДАНИЕ "ИСТОРИЧЕСКАЯ МИНЕРАГЕНИЯ"

В 2005—2008 гг. в Воронеже была издана трехтомная монография "Историческая минерагения" (Введение в историческую минерагению / Н.Н. Зинчук, А.Д. Савко, П.Т. Шевырев). — Воронеж : Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2005. — Т. 1. — 590 с. ; Историческая минерагения древних платформ / Н.Н. Зинчук, А.Д. Савко, П.Т. Шевырев. — Воронеж : Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2007. — Т. 2. — 570 с.; Историческая минерагения подвижных суперпоясов / Н.Н. Зинчук, А.Д. Савко, П.Т. Шевырев. — Воронеж : Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2008. — Т. 3. — 622 с.), вмещающая обширнейшую информацию о месторождениях мира. Кроме того, это уникальное справочное и учебное пособие.

Проблема эволюции рудных формаций в геологической истории формирования земной коры имеет крайне важное теоретическое и практическое значение, особенно для самых ранних этапов ее развития, когда геотектонический режим докембрия (особенно нижнего) был крайне специфичен и длителен. Чего не скажешь о фанерозойских структурах, минерагения которых основателями этого научного направления — С. Смирновым и Ю. Билибиным — научно-методологически разрабатывалась именно на фанерозойском материале. Определенному восполнению этого геотектонически-временного пробела на начальных этапах эволюции минерагении и анализу более молодых минерагенических импульсов и посвящена данная работа.

Нет смысла здесь излагать содержание многочисленных глав работы, описанных пространственно-временных закономерностей и тенденций эволюции минерагении, разделенной авторами на восемь эпох (этапов), как и нет необходимости давать историко-геологический анализ минерагении для описанных в книге крупнейших сегментов Земли, включая гетерогенный алмазонасный магматизм Восточно-Европейской платформы. Не будем

также останавливаться на экзогенной минерагении в связи с осадконакоплением и процессами выветривания.

Основу всех разделов рецензируемой монографии составляют обширнейшие геолого-тектонические, минералогические, геохимические и другие материалы, изложенные в виде увлекательного текста, многочисленных таблиц, геологических схем и карт, разрезов, часто изображенных в цвете, что улучшает восприятие строения генотипных месторождений разных видов минерального сырья фактически всего мира. Есть даже генеральный каталог с краткой характеристикой 2769 месторождений, а список цитированной литературы включает 2068 наименований. Подобной по фактологии тематической работы до сих пор не было: это крупное фундаментальное исследование с корректным и глубоким информационным материалом о месторождениях мира разных по времени металлогенических импульсов — геологическом строении и структуре, условиях залегания, морфологии и морфометрии рудных тел, их минеральном составе и зональности, связях с магматизмом, текстурах и структурах руд, генезисе, содержании в рудах главных и сопутствующих металлов (элементов), величине запасов, возрасте, чаще абсолютном. С другой стороны, это

весьма неординарное научное справочное и учебное пособие, вместе с тем позволяющее проводить субъективную генетическую и прогнозную интерпретацию изложенных материалов как для студентов и аспирантов, так и геологов-профессионалов. Вне всякого сомнения, это необходимый и пока не имеющий аналогов научный справочник по важнейшим месторождениям мира, где описаны геодинамика их формирования, петрология, магматизм и метаморфизм, литология и стратиграфия, минералогия и геохимия. Этот уникальный трехтомник по геологии полезных ископаемых и минерагении со дня выхода в свет используется одним из авторов рецензии, читающим курс "Металлогения" специалистам и магистрам на геологическом факультете Львовского национального университета имени Ивана Франко.

Вместе с тем нельзя не отметить некоторые неточности, которые имеют место в анализируемой работе. Употребляемый авторами термин "минерагения" не совсем соответствует его содержанию. Как следует из работы ВСЕГЕИ "Термины и понятия, используемые при прогнозно-металлогенических исследованиях" (СПб., 1991. — 209 с.), термин "минерагения" обычно употреблялся применительно к платформенным областям, где широко распространены неметаллические полезные ископаемые — графит, фосфориты, сера, соли и т. п. Во всех остальных случаях предпочтение отдавалось термину "металлогения" — именно его используют геологи французской "терминологически-законодательной" (де Лоне) и американской школ. Поэтому сейчас необходимо употреблять термин "металлогения" в его международном (приоритетном) значении. Вместе с тем следует также отметить, что и тот, и другой термины по существу не соответствуют научному понятию "металлогении — минерагении" ибо в переводе это лишь означает происхождение металлов или минералов, а не исследование пространственно-временных закономерностей распространения месторождений полезных ископаемых в земной коре, что является сущностью металлогении.

Есть также вопрос о приоритете исследования металлогении — минерагении — рудной формации, ее группах и рядах, которая как структурно-вещественное образование (лучше Д. Рундквиста ее дефиницию не сформулиру-

ешь — "рудная формация — это естественное множество месторождений со статистически устойчивым минералого-геохимическим парагенезисом и однотипными чертами дискретного стадийно-зонального развития в очень близких геологических условиях распространения") и как важное понятие почему-то в работе не рассматривается вообще, но ведь именно рудоформационный анализ, позволяющий раскрывать связи месторождений с магматическими образованиями и прогнозировать распространение месторождений, в том числе не вскрытых эрозий — это альфа и омега современной металлогении.

Наконец, не понятно, почему авторами столь содержательной и крупной научной работы в геологической периодизации Земли в докембрии вычленятся слишком обобщенная раннедокембрийская (4,0—1,65 млрд лет) и позднепротерозойская (рифейская, 1,65—0,57 млрд лет) минерагенические эпохи. В настоящее время в раннем докембрии выделяются пять мегахронов, которые в структуре земной коры щитов проявлены чарнокит-гранулитовым, плагиогранит-амфиболитовым, тоналит-зеленокаменным, гранитоидно-метаосадочным, вулканоплутоническим и плутоническим комплексами. Среди них первые два принадлежат раннему архею (при двучленном его разделении), а тоналит-зеленокаменный — позднему архею (неоархею), два последних — протерозою, при этом вулканоплутонический и плутонический — мезопротерозою с соответствующей металлогенией. И хотя возрастные границы между ними на разных континентах диахронны, на сегодня они $AR_1 : AR_2 = 3,2$; $AR_2 : PR_1 = 2,6$ и $PR_1 : PR_2 = 2,0—1,9$ млрд лет. Поэтому не вычленять металлогенический излом и качественно-количественно разную металлогеническую специализацию соответствующих структурно-формационных комплексов на границе этих двух эпох — раннего и позднего архея и архея — протерозоя никак нельзя.

Тем не менее, эта обобщающая монография, вне всякого сомнения, представляет большой интерес для геологов-рудников и горняков, преподавателей вузов, а также специалистов в области экономики минерального сырья. Она также весьма полезна и как важное дидактическое учебное пособие для широкого круга студентов и аспирантов горно-геологических факультетов.

ПОВІДОМЛЕННЯ ЩОДО НОВОГО СКЛАДУ НАЦІОНАЛЬНОГО СТРАТИГРАФІЧНОГО КОМІТЕТУ (НСК) УКРАЇНИ

12 червня 2012 р. відбулося засідання Бюро Відділення наук про Землю Національної академії наук України (ВНЗ НАН України) під головуванням академіка-секретаря ВНЗ НАН України академіка НАН України В.М. Шестопалова, на якому було розглянуто питання щодо уточнення складу докембрійської секції Національного стратиграфічного комітету України (НСК України).

З повідомленням по суті питання виступив співголова НСК України, академік НАН України М.П. Щербак (протокол від 12 червня 2012 р. № 7, § 44). В обговоренні та обміні думками взяли участь члени Бюро ВНЗ НАН України академіки П.Ф. Гожик, В.І. Старостенко, В.М. Шестопалов, М.П. Щербак, В.І. Лялько, члени-кореспонденти О.М. Пономаренко, А.Г. Шапар, В.І. Осадчий, учений секретар Я.К. Луців, а також запрошені заступник директора Департаменту геології Держгеолнадра України М.В. Гейченко, кандидат геологічних наук В.В. Сукач.

За результатами розгляду Бюро ВНЗ НАН України постановило затвердити зміни до

складу докембрійської секції НСК України, які додаються нижче.

У виступі доповідача та в обговоренні було наголошено, що найбільш актуальними завданнями нового складу докембрійської секції НСК України є такі:

1. Уточнення породного наповнення і вікових рубежів на основі реперних дат хроностратиграфічних підрозділів Кореляційної хроностратиграфічної схеми раннього докембрію Українського щита та їх співставлення з Міжнародною шкалою геологічного часу.

2. Удосконалення змісту Стратиграфічного кодексу в частині докембрійських еонів.

3. Ізотопній лабораторії Центру колективного користування при ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України за наявності фінансування виконати роботи з ізотопного датування основних рубежів стратиграфічних підрозділів фанерозойської шкали України. Визначення опорних розрізів для датування та інтерпретацію результатів покласти на фанерозойську секцію НСК України.

НАЦІОНАЛЬНИЙ СТРАТИГРАФІЧНИЙ КОМІТЕТ (НСК) УКРАЇНИ

ГОЖИК Петро Федосійович — співголова НСК, голова фанерозойської секції НСК

ЩЕРБАК Микола Петрович — співголова НСК, голова докембрійської секції НСК

ДОКЕМБРІЙСЬКА СЕКЦІЯ НСК УКРАЇНИ. ЧЛЕНИ БЮРО НСК УКРАЇНИ

1	Щербак Микола Петрович, акад. НАН України, ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України	Голова докембрійської секції
2	Гейченко Михайло Валентинович, Держгеолнадра України	Заступник голови докембрійської секції
3	Пономаренко Олександр Миколайович, чл.-кор. НАН України, ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України	Заступник голови докембрійської секції
4	Сукач Віталій Васильович, канд. геол. наук, ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України	Секретар докембрійської секції
5	Артеменко Геннадій Володимирович, д-р геол. наук, ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України	Голова архейської комісії докембрійської секції

6	Степанюк Леонід Михайлович, д-р геол. наук, ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України	Голова протерозойської комісії докембрійської секції
7	Паранько Ігор Степанович, д-р геол. наук, Криворізький ДПУ	Голова комісії з геохронології, класифікації, термінології та номенклатури докембрію
8	Костенко Микола Михайлович, д-р геол.-мін. наук, УкрДГРІ	Член протерозойської комісії

АРХЕЙСЬКА КОМІСІЯ

1	Артеменко Геннадій Володимирович, д-р геол. наук, ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України	Голова комісії
2	Клочков Валерій Михайлович, канд. геол.-мін. наук, УкрДГРІ	Заступник голови комісії
3	Лісна Ірина Михайлівна, канд. геол.-мін. наук, ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України	Секретар комісії
4	Безвинний Володимир Петрович, канд. геол. наук, концерн "Надра"	Член комісії
5	Бобров Олександр Борисович, д-р геол.-мін. наук, ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України	Член комісії
6	Бутирін Валерій Кузьмич, КП "Південукргеологія"	Член комісії
7	Зюльцле Веніамін Вікторович, канд. геол.-мін. наук, "Українська геологічна компанія"	Член комісії
8	Кирилюк Віктор Павлович, д-р геол.-мін. наук, ЛНУ ім. Івана Франка	Член комісії
9	Переверзев Сергій Іванович, КП "Південукргеологія"	Член комісії
10	Самборська Ірина Михайлівна, канд. геол. наук, ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України	Член комісії
11	Сіворонов Альберт Олексійович, д-р геол.-мін. наук, ЛНУ ім. Івана Франка	Член комісії
12	Степанюк Леонід Михайлович, д-р геол. наук, ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України	Член комісії
13	Сукач Віталій Васильович, канд. геол. наук, ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України	Член комісії
14	Шварц Герман Аронович, ДРГП "Причорноморгеологія"	Член комісії
15	Шпильчак Василь Олексійович, КП "Південукргеологія"	Член комісії
16	Щербак Микола Петрович, акад. НАН України, ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України	Член комісії

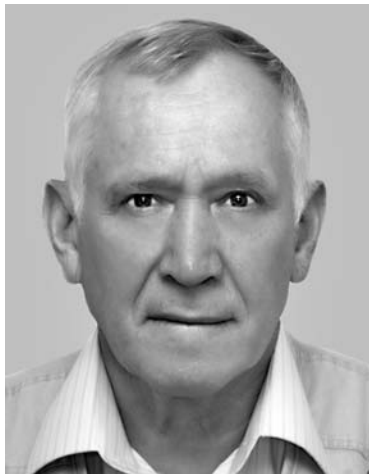
ПРОТЕРОЗОЙСЬКА КОМІСІЯ

1	Степанюк Леонід Михайлович, д-р геол. наук, ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України	Голова комісії
2	Костенко Микола Михайлович, канд. геол.-мін. наук, УкрДГРІ	Заступник голови комісії
3	Шумлянський Леонід Владиславович, д-р геол. наук, ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України	Секретар комісії
4	Бородиня Борис Володимирович, КП "Південукргеологія"	Член комісії
5	Ісаков Леонід Васильович, д-р. геол. наук, УкрДГРІ	Член комісії
6	Лисак Анатолій Миронович, канд. геол. наук, ЛНУ ім. Івана Франка	Член комісії
7	Лисенко Олександр Анатолійович, канд. геол. наук, УкрДГРІ	Член комісії
8	Митрохин Олександр Валерійович, д-р геол. наук, КНУ ім. Тараса Шевченка	Член комісії
9	Осьмачко Любов Степанівна, канд. геол. наук, ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України	Член комісії
10	Паранько Ігор Степанович, д-р геол. наук, Криворізький ДПУ	Член комісії
11	Покалюк Володимир Васильович, канд. геол. наук, ДУ "ІГНС НАН України"	Член комісії
12	Пономаренко Олександр Миколайович, чл.-кор. НАН України, ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України	Член комісії
13	Приходько Василь Леонтійович, канд. геол. наук, "Українська геологічна компанія"	Член комісії
14	Шевченко Олександр Миколайович, УкрДГРІ	Член комісії

КОМІСІЯ З ГЕОХРОНОЛОГІЇ, КЛАСИФІКАЦІЇ,
ТЕРМІНОЛОГІЇ ТА НОМЕНКЛАТУРИ ДОКЕМБРІЮ

1	Паранько Ігор Степанович, д-р геол. наук, Криворізький ДПУ	Голова комісії
2	Загнітко Василь Миколайович, д-р геол.-мін. наук, КНУ ім. Тараса Шевченка	Секретар комісії
3	Бобров Олександр Борисович, д-р геол.-мін. наук, ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України	Член комісії
4	Зюльцле Веніамін Вікторович, канд. геол.-мін. наук, "Українська геологічна компанія"	Член комісії
5	Кирилюк Віктор Павлович, д-р геол.-мін. наук, ЛНУ ім. Івана Франка	Член комісії
6	Клочков Валерій Михайлович, канд. геол.-мін. наук, УкрДГРІ	Член комісії
7	Кривдік Степан Григорович, д-р геол.-мін. наук, ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України	Член комісії
8	Степанюк Леонід Михайлович, д-р геол. наук, ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України	Член комісії

АЛЕКСАНДР БОРИСОВИЧ БРИК (к 70-летию со дня рождения)



28 апреля 2013 г. исполнилось 70 лет со дня рождения Александра Борисовича Брика — члена-корреспондента НАН Украины, заведующего отделом физики минеральных структур и биоминералогии Института геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко НАН Украины, известного специалиста в области физики минералов, радиоспектроскопии минерального вещества, биоминералогии, радиационной минералогии и физики твердого тела.

А.Б. Брик родился 28 апреля 1943 г. в городе Кзил-Кум (Казахстан) в семье агронома. В 1961 г. он окончил среднюю школу в Георгиевске Ставропольского края. В 1962 г. поступил на факультет радиоэлектроники Киевского политехнического института и в 1967 г. с отличием окончил этот институт по специальности "Диэлектрики и полупроводники". После окончания института работал инженером на Киевском заводе полупроводниковых приборов, а в 1968 г. был переведен в Институт сверхтвердых материалов Госплана УССР. С 1970 по 1973 г. обучался в аспирантуре Ки-

евского политехнического института, а после этого работал старшим инженером в Специальном конструкторском бюро Киевского завода порционных автоматов. В 1974 г. А.Б. Брик перешел на работу в Опытное предприятие Института геохимии и физики минералов АН УССР (в настоящее время Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко НАН Украины), а в 1976 г. был переведен в отдел радиоспектроскопии минерального вещества этого Института. В отделе радиоспектроскопии минерального вещества (в настоящее время отдел физики минеральных структур и биоминералогии) А.Б. Брик прошел путь от инженера до заведующего отделом.

Научную работу А.Б. Брик начал еще в студенческие годы, изучая динамику спиновых систем под руководством талантливого физика-теоретика В.Я. Зевина, одновременно выполняя экспериментальные исследования под руководством С.С. Ищенко в Институте полупроводников АН УССР, а также участвуя в работе научных семинаров широко известной Киевской школы радиоспектроскопии, основанной членом-корреспондентом АН УССР М.Ф. Дейгеном. Киевская школа радиоспектроскопии наряду с Казанской школой радиоспектроскопии, основанной С.А. Альшulerом, была ведущим центром радиоспектроскопии в Советском Союзе. Первые статьи А.Б. Брика были опубликованы в наиболее авторитетных физических журналах Советского Союза, таких, как "Журнал экспериментальной и теоретической физики", "Письма в журнал экспериментальной теоретической физики" и "Физика твердого тела".

С 1974 г. А.Б. Брик под руководством Ивана Васильевича Матяша приступил к изуче-

нию минерального вещества методами радиоспектроскопии. Научное мировоззрение и стиль научной работы И.В. Матяша сформировались в знаменитой Харьковской школе советской физики, где еще витал дух Л.Д. Ландау. Отдел радиоспектроскопии минерального вещества, которым руководил И.В. Матяш, поддерживал тесные связи с разными научными школами Советского Союза и особенно со школой физики минералов, созданной и руководимой выдающимся минералогом современности Арнольдом Сергеевичем Марфуниным. Благодаря этому стилю работы И.В. Матяша — члена-корреспондента НАН Украины по специальности "физика минералов", а затем и А.С. Литовченко, который в 1995 г. возглавил отдел радиоспектроскопии минерального вещества, А.Б. Брик имел возможность тесно сотрудничать со многими научными коллективами Советского Союза.

В Институте физики АН УССР А.Б. Брик в 1979 г. успешно защищает кандидатскую диссертацию на тему "Исследование динамических эффектов в двойном электронно-ядерном резонансе", а в 1988 г. докторскую диссертацию "Магнитоэлектрические эффекты в кристаллах с парамагнитными примесями". Обе диссертации были защищены по физико-математическим наукам по специальности "физика твердого тела". В 2004 г. А.Б. Брику присвоено ученое звание профессора, а в 2012 г. он был избран членом-корреспондентом Национальной академии наук Украины по специальности "нанозифика минералов".

Тематика кандидатской диссертации А.Б. Брика возникла в связи с тем, что известный своим широким и прогрессивным мышлением первый директор Института геохимии и физики минералов АН УССР — Николай Пантелеймонович Семененко, который был также Вице-президентом АН УССР, сумел добиться изготовления и установки в своем Институте спектрометра двойного электронного резонанса (ДЭЯР). К решению очень сложных вопросов, связанных с изготовлением спектрометра ДЭЯР, были подключены также М.Ф. Дейген, И.В. Матяш, М.А. Рубан и Ю.В. Федотов. В конечном счете благодаря усилиям перечисленных выше талантливых и энергичных людей уникальный супергетеродинный спектрометр ДЭЯР был создан и установлен в Институте. Однако применение этого метода для решения минералогических и геологических

задач натолкнулось на ряд трудностей, связанных со сложностью структуры и свойств природных объектов. Работая над кандидатской диссертацией, А.Б. Брик обнаружил и изучил ряд новых динамических эффектов в двойном электронно-ядерном резонансе, выяснил особенности механизмов возникновения сигналов ДЭЯР в природных кристаллах, а также разработал критерии выбора оптимальных режимов регистрации спектров ДЭЯР в зависимости от величины сверхтонкого взаимодействия ядер, механизмов уширения линий электронного парамагнитного резонанса, от типа индуцированных переходов, на которых наблюдается электронный резонанс и т. д. Глубокое понимание динамики спиновых систем, а также умение самостоятельно изготавливать необходимые нестандартные экспериментальные устройства и приспособления позволили А.Б. Брику впервые в Советском Союзе применить двойной электронно-ядерный резонанс для решения задач минералогии, в том числе для восстановления условий образования минералов и определения качества минерального сырья.

Тематика докторской диссертации А.Б. Брика возникла в связи с тем, что в те времена в связи с большим интересом к созданию новых типов мазеров и лазеров шел активный поиск природных и синтетических кристаллов, на которых можно было бы создать инверсию населенностей энергетических уровней. По инициативе И.В. Матяша в отделе начались исследования природного кварца на предмет создания инверсии населенностей энергетических уровней алюминиевых центров с помощью внешних электрических полей. В результате этих исследований И.В. Матяш, А.Б. Брик и А.С. Литовченко получили Авторское свидетельство на изобретение "Мазер и способ его возбуждения". Однако наиболее интересным и важным результатом этих исследований стал "побочный эффект". Оказалось, что электрические поля влияли на намагниченность исследованных образцов, хотя в обычных ситуациях электрические поля влияют только на диэлектрическую поляризацию, а намагниченность кристаллов может быть изменена только с помощью магнитных полей. Вместе с тем ранее Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшиц теоретически предсказали возможность наличия магнитоэлектрического эффекта (изменение намагниченности электри-

ческим полем) для некоторых кристаллов с особой магнитной и кристаллографической симметрией (этот эффект затем был экспериментально обнаружен Д.Н. Астровым). Однако магнитоэлектрический эффект, обнаруженный на кварце, по своим характеристикам радикально отличался от магнитоэлектрического эффекта, предсказанного Ландау и Лифшицем. Дальнейшие обширные и многоплановые экспериментальные и теоретические исследования А.Б. Брика, которые он выполнял совместно с И.В. Матяшем, С.С. Ищенко, В.С. Вихниным и А.С. Литовченко, позволили установить природу обнаруженного явления. Сущность этого явления состоит в том, что при выполнении некоторых условий, сформулированных и обоснованных А.Б. Бриком, электрические поля могут стационарно охлаждать систему парамагнитных центров до спиновых температур ниже температуры кристаллической решетки, что и ведет к гигантскому увеличению намагниченности. В 1992 г. это явление было зарегистрировано Академией естественных наук Российской Федерации как научное открытие. А.Б. Бриком показано, что обнаруженные магнитоэлектрические эффекты могут быть использованы для решения многих фундаментальных и прикладных задач. Эти эффекты, в частности, позволяют существенно (на порядок и более) увеличивать интенсивности сигналов электронного парамагнитного резонанса алюминиевых центров в кварце, что позволяет повысить эффективность исследований, связанных с установлением условий образования этого минерала, а также с оценкой качества месторождений кварца как сырья для производства чистого кремния и изготовления пьезорезонаторов высокой добротности.

Новые физические эффекты и явления, обнаруженные и изученные А.Б. Бриком при работе над кандидатской и докторской диссертациями, нашли широкое признание мировой научной общественности, что выразилось, в частности, в многочисленных цитированиях его публикаций в советских и зарубежных изданиях. По материалам диссертационных исследований А.Б. Бриком с соавторами было получено 14 Авторских свидетельств на изобретения, которые нашли применение при решении задач минералогии, физики твердого тела и материаловедения, в том числе задач, связанных с поиском и окон-

туриванием месторождений полезных ископаемых. В 1994 г. А.Б. Брику было присвоено звание "Лучший изобретатель Национальной академии наук Украины".

Научная деятельность Александра Борисовича почти всегда прямо или косвенно была связана с нанофизикой минералов, которая занимается изучением особых свойств наноразмерных минеральных объектов. К таким объектам относятся нанокластеры и наночастицы, локализованные внутри обычных минералов; макроскопические наноминералы, структура которых сформирована частицами, имеющими размеры в диапазоне нанометров, а также нанобиоминералы — наноразмерные минеральные (неорганические) частицы, формирование которых связано с жизнедеятельностью биологических организмов. Исследования А.Б. Брика в области биоминералогии и нанофизики минералов, которые многими коллегами долго воспринимались как чуждые минералогии, смогли состояться благодаря поддержке и прогрессивному мышлению академика НАН Украины Николая Петровича Щербака, который долгие годы возглавлял наш Институт.

Авария на Чернобыльской атомной электростанции (ЧАЭС) породила много новых научных задач, одна из которых заключалась в необходимости инструментального определения дозы облучения, которую человек получил в прошлом. Оказалось, что эту задачу можно решать с помощью такой биологической ткани, как эмаль зубов, которая на 95—97 % состоит из минерального вещества, представленного нанокристаллами гидроксилалюмината. Облучение формирует в нанокристаллах радиационные центры, количество которых пропорционально дозе облучения. Определяя с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) количество радиационных центров в эмали, можно восстановить дозу облучения, которую человек получил в прошлом. Для ретроспективной дозиметрии местности, загрязненной радионуклидами, роль материала-дозиметра может играть кварц. Исследуя свойства радиационно-активированных центров в эмали зубов и кварце, А.Б. Брик совместно с В.В. Радчуком разработали ряд новых методов и подходов в ретроспективной дозиметрии, которые позволили существенно увеличить чувствительность методов реконструкции доз, а также повысить достоверность

получаемых результатов. Эффективность разработанных методик была продемонстрирована при изучении последствий аварии на ЧАЭС во время выполнения Международного проекта *Experimental Collaboration Project "Retrospective dosimetry and dose reconstruction" (ЕСР-10)*, который выполнялся по заказу Европейской комиссии научными сотрудниками Великобритании, Германии, США, Украины, России и Беларуси. Полученные результаты, связанные со стабильностью радиационных центров в эмали зубов и с текстурированием этой биологической ткани, легли в основу методики реконструкции дозовых нагрузок человека *"Use of electron paramagnetic resonance dosimetry with tooth enamel for retrospective dose assessment" (IAEA-TECDOC-1331)*, которая была официально утверждена Международным агентством по атомной энергии (МАГАТЭ).

Проблемы, возникшие после возведения объекта "Укрытие" над разрушенным четвертым энергоблоком ЧАЭС, а также развитие атомной энергетики активизировали интерес к радиационной стойкости минералов, горных пород и строительных конструкций. С помощью электронного парамагнитного и ядерного магнитного резонансов, рентгенофазового анализа и компьютерного моделирования А.Б. Бриком и его коллегами получен ряд важных результатов о механизмах формирования аморфных нановключений в структуре минералов, которые образуются под воздействием авторадационного облучения (за счет распада примесей урана и тория). При этом определены факторы, влияющие на радиационную стойкость минералов, что является важным для радиационного материаловедения и, в частности, для решения проблем, связанных с изоляцией радиоактивных отходов. При изучении радиационной стойкости минералов особое внимание было уделено механизмам метамиктного распада (амортизации при сохранении внешних морфологических форм) циркона, поскольку именно этот минерал наиболее активно используется в геохронологии для датирования геологических объектов.

Особенности надструктуры макроскопических наноминералов изучены А.Б. Бриком с помощью методов радиоспектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Определены характеристики наиболее типичного представителя макроскопических наноминералов —

опала, надструктура которого формируется наноразмерными глобулами диоксида кремния. Методом ЯМР установлено, что температурная стабильность и упорядоченность молекул воды, которые заполняют пространство между наноглобулами, в благородном опале существенно превышает соответствующие величины в обычном опале. Показано, что именно водная матрица стимулирует образование кубической гранецентрированной надструктуры опала, сформированной наноглобулами диоксида кремния. Результаты, полученные А.Б. Бриком и его коллегами по определению с помощью метода ЯМР стабильности и упорядоченности водной матрицы в обычных и благородных опалах, позволяют контролировать технологии создания синтетических аналогов благородного опала, обладающего эффектом иризации.

Поиск и регистрация отдельных наночастиц, локализованных в различных объектах, представляют собой достаточно трудную задачу. Исследования особых свойств наноразмерных минеральных частиц, выполненные А.Б. Бриком с помощью ферромагнитного и электронного парамагнитного резонансов, позволили ему разработать новые методики поиска рассеянных наночастиц, которые содержатся в минералах, горных породах, метеоритах и других объектах. Эти методики основаны на мультирезонансном поглощении магнитными наночастицами микроволн сантиметрового диапазона, что может быть зафиксировано ферромагнитным резонансом, а также на особенностях изменения зарядового состояния примесей в диамагнитных наночастицах под воздействием нагревания и облучения, что может быть зафиксировано с помощью электронного парамагнитного резонанса.

А.Б. Бриком разработана новая концепция о высокоминерализованных биологических тканях как о минерально-органических наноминерализованных (МОНА) системах. Установлено, что роль структурных единиц МОНА систем (как и неорганических макроскопических наноминералов) играют не отдельные атомы или ионы, а наноразмерные подсистемы, имеющие разный электрический заряд, который может изменяться в зависимости от внешних условий. А.Б. Бриком показано, что благодаря механоэлектрическим явлениям биологические МОНА системы находятся в состоянии электрически поляризованной и

механически напряженной биотекстуры. Изменения этого состояния под влиянием внешних факторов стимулируют заболевания высокоминерализованных биологических тканей.

Используя электронный парамагнитный резонанс и целенаправленные внешние воздействия, А.Б. Бриком и его коллеги совместно с Джерри Кеннером (Jerry Kenner, Университет штата Юта, США) разработали новые подходы к изучению примесного фазового состава минеральной компоненты таких высокоминерализованных тканей, как кости и эмаль зубов. Для определения типа кристаллической решетки методом ЭПР, в отличие от рентгенофазового анализа, достаточно одной–двух координационных сфер вокруг парамагнитного центра. Кроме того, ЭПР обладает существенно более высокой чувствительностью по сравнению с рентгенофазовым анализом, что позволяет фиксировать примесные минеральные нанофазы, присутствующие в очень малом количестве. А.Б. Бриком показано, что кроме фазы гидроксилалюмината минеральная компонента указанных тканей включает в себя также примесные минеральные нанофазы (витлокит, кальцит, доломит, оксиды металлов), количество которых невелико, но которые играют очень важную роль в функционировании и заболеваниях костей и зубов.

Информация о фазовом составе минеральной компоненты костей разного типа оказалась очень важной при изготовлении синтетических аналогов костной ткани (имплантатов), которые используются для лечения заболеваний костей. А.Б. Бриком совместно с В.А. Дубком (Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины) разработаны методы контроля процессов ассимиляции живой костной тканью имплантатов, изготовленных на основе синтетического гидроксилалюмината. С помощью этих методов, основанных на электронном парамагнитном резонансе, можно оценивать эффективность процессов превращения неорганической (неживой) материи имплантатов в живую биологическую ткань. Разработанные методы позволяют оптимизировать состав и технологии создания имплантатов, которые используются для лечения костей.

Фазовый состав и свойства костей зависят от многих факторов, но наиболее быстро свойства костей изменяются в условиях невесомости во время космических полетов (кос-

мический остеопороз). А.Б. Бриком совместно с В.С. Огановым (Институт медико-биологических проблем РАН, Москва) на уровне нанокристаллов, формирующих минеральную компоненту костей, определены механизмы деминерализации костной ткани в условиях невесомости. Эти исследования были выполнены А.Б. Бриком и его коллегами по заказу Национального аэрокосмического агентства США (NASA) и Национального космического агентства Украины. На основании полученной информации А.Б. Бриком разработаны новые методики, которые позволяют контролировать эффективность контрмер, направленных на торможение процессов деминерализации костей во время космических полетов. Результаты, полученные при изучении космического остеопороза, являются важными и для понимания механизмов обычного (земного) остеопороза, при котором также имеет место деминерализация костей.

Хотя изучение минеральных частиц, локализованных в биологических тканях, проводится в основном для высокоминерализованных тканей (кости, зубы), минеральные (неорганические) наночастицы присутствуют также во многих слабоминерализованных тканях, в том числе в тканях мозга. С помощью ферромагнитного резонанса (ФМР) А.Б. Бриком показано, что в тканях мозга существуют нитеобразные системы из магнитных наноминералов, которые обладают уникальными свойствами. А.Б. Бриком разработана качественная модель, объясняющая обнаруженные свойства в предположении, что под действием резонансного микроволнового поля система частиц биогенного магнетита, локализованного в тканях мозга, переходит в макроскопическое когерентное квантовое состояние. Уникальность этого эффекта состоит в том, что он наблюдается при комнатной температуре, в то время как известные макроскопические квантовые состояния фиксируются лишь при низких (азотных) или сверхнизких (гелиевых) температурах. А.Б. Бриком разработаны научные основы технологий для создания синтетических аналогов обнаруженной системы частиц биогенного наномагнетита, а также способы контроля перехода синтетических материалов в макроскопическое когерентное квантовое состояние. Эти результаты в перспективе открывают возможности для разработки технических устройств,

которые использовали бы принципы функционирования мозга для хранения и обработки информации, а также для решения проблем, связанных с созданием квантовых компьютеров.

Кроме описанных выше когерентных эффектов минеральные включения в тканях мозга обладают также рядом других интересных свойств. Оказалось, что магнитное состояние биогенных наночастиц, локализованных в тканях мозга, может быть относительно просто изменено под влиянием внешних факторов. В частности, было обнаружено, что находясь в микроволновом резонаторе спектрометра электронного парамагнитного резонанса биогенные наночастицы, могут переходить из слабомагнитного состояния в сильномагнитное состояние.

На многочисленных выставках, на которых демонстрировались достижения Института, стенды, посвященные биогенному магнетиту и проблемам железорудных регионов Украины (Криворожье), как правило, располагались рядом. Этот факт стимулировал различные дискуссии А.Б. Брика с А.Н. Пономаренко и А.А. Юшиным, в результате которых была сформулирована задача, связанная с использованием информации о свойствах биогенных железосодержащих минералов для разработки новых технологий изготовления железорудных концентратов из окисленных железных руд. Актуальность этой задачи обусловлена тем, что запасы легкообогащаемых магнитных руд в Криворожье в значительной степени исчерпаны, а технологии обогащения бедных окисленных руд во многих случаях оказываются малоэффективными. В настоящее время благодаря кратким, но интенсивным исследованиям А.Н. Пономаренко, А.Б. Брик, Н.А. Дудченко, В.В. Янишпольский и А.А. Юшин уже получили четыре патента на новые энерго- и материалосберегающие способы преобразования слабомагнитных минералов (гетит, гематит) в сильномагнитные минералы (магнетит, маггемит). Эти результаты открывают новые возможности для разработки эффективных технологий создания железорудных концентратов из бедных окисленных железных руд, а также из отходов горно-обогатительных комбинатов.

На протяжении всей своей работы в Институте А.Б. Брик кроме основной бюджетной тематики постоянно выполнял и выполняет

работы по дополнительным договорам и конкурсным темам. В давние советские времена это были хоздоговоры с геологическими партиями, а потом конкурсные темы ГКНТ Украины и МинЧернобыля Украины. Затем были темы, выполнявшиеся по заказу Европейской комиссии, МАГАТЭ, а также проекты Научно-технического центра в Украине, которые финансировались США и западноевропейскими странами. На протяжении многих лет А.Б. Брик выполнял конкурсные темы, финансируемые Космическим агентством Украины. В последнее время А.Б. Брик регулярно выполняет конкурсные проекты в рамках Программ НАН Украины, которые посвящены Наносистемам, Наноматериалам и Нанотехнологиям, конкурсные инновационные темы учреждений НАН Украины, а также конкурсные темы НАН Украины — РФФИ и ГФФИ Украины — РФФИ, которые выполняются совместно специалистами Украины и России.

А.Б. Бриком опубликовано более 300 научных работ в отечественных и зарубежных изданиях. Под его руководством защищены четыре кандидатские и одна докторская диссертация. А.Б. Брик на протяжении многих лет являлся членом Специализированных советов по защите диссертаций в Институте проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, а также в Киевском национальном университете технологий и дизайна.

Научную работу А.Б. Брик успешно сочетал и сочетает с педагогической деятельностью. На протяжении многих лет он преподавал курс "Общая физика" для студентов разных кафедр Киевского политехнического института, а также курс "Специальные разделы физики (основы квантовой механики, квантовой статистики и физики твердого тела)" для студентов кафедры микроэлектроники Киевского национального университета технологий и дизайна. В настоящее время А.Б. Брик продолжает преподавать курс лекций "Биоминералогия" для студентов кафедры минералогии, геохимии и петрографии Киевского национального университета имени Тараса Шевченко.

Научная общественность Института, редколлегия и редакция "Мінералогічного журналу" сердечно поздравляют Александра Борисовича с юбилеем, желают ему хорошего здоровья, а также дальнейших успехов в научной деятельности.

- Багмут** Микола Миколайович — канд. геол.-мінерал. наук, пров. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ
- Балаганский** Виктор Валентинович — д-р геол.-мінерал. наук, проф., вед. н. с. ГИ КНЦ РАН, Апатиты, Россия
- Балтыбаев** Шаукет Каимович — д-р геол.-мінерал. наук, зам. дир. ІГГД РАН, Санкт-Петербург, Россия
- Бондаренко** Герман Миколайович — д-р геол.-мінерал. наук, проф., зав. від. ДУ "ІГНС НАН України", Київ
- 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, доц., зав. від. ІПФ НАН України, Суми-Київ
- Гаценко** Віра Олексіївна — 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
- Дубок** Віталій Андрійович — д-р хім. наук, проф., зав. від. ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України, Київ
- Дудченко** Наталія Олександрівна — канд. біол. наук, с.н.с. ІГМР ім.М.П. Семененка НАН України, Київ
- Englebrecht** Amy C. — PhD (geochemistry), Res. Assoc. Intern. Archaeol. Res. Inst., Honolulu
- Задвернюк** Галина Петрівна — канд. геол. наук, с. н. с. ДУ "ІГНС НАН України", Київ
- Зорина** Марина Леонидовна — канд. геол.-мінерал. наук, с. н. с. Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. проф. образования "С.-Петербург. гос. ун-т", Санкт-Петербург, Россия
- Кадошніков** Вадим Михайлович — н. с. ДУ "ІГНС НАН України", 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
- Колябіна** Ірина Леонідівна — канд. геол. наук, пров. н. с. ДУ "ІГНС НАН України", Київ
- Косоруков** Олександр Олександрович — канд. хім. наук, пров. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ
- Кривдік** Степан Григорович — д-р геол.-мінерал. наук, проф., зав. від. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ
- Кузьмина** Марія Анатольевна — канд. геол.-мінерал. наук, с. н. с. Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. проф. образования "С.-Петербург. гос. ун-т", Санкт-Петербург, Россия
- Лобач-Жученко** Светлана Борисовна — д-р геол.-мінерал. наук, проф., гл. н. с. ІГГД РАН, Санкт-Петербург, Россия
- Лютюев** Владимир Павлович — канд. геол.-мінерал. наук, вед. н. с. ІГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
- Магілін** Дмитро Владиславович — канд. фіз.-мат. наук, с. н. с. ІПФ НАН України, Суми
- Манічев** В'ячеслав Йосипович — канд. геол.-мінерал. наук, с. н. с. ДУ "ІГНС НАН України", Київ
- Марініч** Ольга Василівна — м. н. с. ДУ "ІГНС НАН України", Київ
- Mikuš** T. — PhD, Res. Sci. Geol. Inst., Slovak Acad. of Sci., Banská Bystrica, Slovakia
- Павлунь** Микола Миколайович — д-р геол. наук, проф., зав. каф. ЛНУ ім. Івана Франка, Львів
- Перкатий** Костянтин Євгенович — м. н. с. ДУ "ІГНС НАН України", Київ
- Петровський** Віталій Александрович — д-р геол.-мінерал. наук, гл. н. с. ІГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
- Писанський** Анатолій Іванович — н. с. ІПФ НАН України, Суми-Київ
- Пономаренко** Олександр Миколайович — д-р геол. наук, чл.-кор. НАН України, дир. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ
- Пономарьов** Артем Александрович — м. н. с. ІПФ НАН України, Суми
- Пономарьов** Олександр Георгійович — д-р фіз.-мат. наук, с. н. с., зав. лаб. ІПФ НАН України, Суми
- Rhede** D. — dr. GFZ Germany Res. Centre for Geosci., Potsdam, Germany
- Сиворонов** Альберт Олексійович — д-р геол.-мінерал. наук, проф., зав. каф. ЛНУ ім. Івана Франка, Львів
- Силаев** Валерій Іванович — д-р геол.-мінерал. наук, гл. н. с. ІГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
- Степанюк** Леонід Михайлович — д-р геол. наук, заст. дир. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ
- Стрекозов** Сергій Микитович — нач. Приазов. КГЕ КП "Південукргеологія", Волноваха, Україна
- Франк-Каменецкая** Ольга Вікторівна — д-р геол.-мінерал. наук, проф., зав. каф. Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. проф. образования "С.-Петербург. гос. ун-т", Санкт-Петербург, Россия
- Хазов** Анатолій Федорович — канд. геол.-мінерал. наук, н. с. ІГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
- Chovan** M. — PhD, Res. Sci. Department of Mineralogy and Petrology, Comenius Univ., Bratislava, Slovakia
- Хоменко** Володимир Михайлович — канд. геол.-мінерал. наук, пров. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ
- Шехунова** Стела Борисівна — д-р геол. наук, зав. лаб. ІГН НАН України, Київ
- Юрченко** Анастасія Владимировна — асп. ІГГД РАН, Санкт-Петербург, Россия

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ



MINERALOGICAL
JOURNAL
(UKRAINE)

ISSN 0204-3548. Мінерал. журн. 2013. Т. 35, № 3, 1-104

Індекс 70574