

ISSN 2078-6220

**МІНЕРАЛОГІЧНИЙ
ЗБІРНИК**

№ 64

Випуск 1

2014

**MINERALOGICAL
REVIEW**

N 64

Issue 1

Published since 1947

**МІНЕРАЛОГІЧНИЙ
ЗБІРНИК**

№ 64

Випуск 1

Виходить з 1947 р.

**Ivan Franko
National University of Lviv**

**Львівський національний
університет імені Івана Франка**

2014

Друкується за ухвалою Вченої Ради
Львівського національного університету
імені Івана Франка
(протокол № 36/12
від 24.12.2014 р.)

Свідоцтво про державну реєстрацію
серія КВ № 14604-3575Р від 29.10.2008 р.,
перереєстровано як фахове видання України
(постанова Президії ВАК № 1-05/4
від 14.10.2009 р.)

Опубліковано матеріали VIII наукових читань імені академіка Євгена Лазаренка “Мінералогія: сьогодення і майбуття”, присвячених 150-річчю заснування кафедри мінералогії у Львівському університеті. Наведено також розділ “Хроніка”.

Materials of the academician Yevhen Lazarenko VIII Scientific Reading “Mineralogy: Present and Future”, which was dedicated to the 150th anniversary of the Mineralogy Department of Lviv University, and the section “Chronicle” are published.

Редакційна колегія:

д-р геол.-мін. наук, проф. *О. Матковський* – головний редактор; д-р геол. наук, проф. *М. Павлунь* – заступник головного редактора; канд. геол.-мін. наук, доц. *Є. Сливко* – відповідальний секретар; канд. геол.-мін. наук, доц. *С. Бекеша*; канд. геол.-мін. наук, доц. *П. Білоніжка*; д-р геол.-мін. наук, ст. наук. співроб. *В. Гулій*; д-р геол.-мін. наук, проф. *В. Євтехов*; д-р природничих наук, доц. *С. Єлень* (Словаччина); д-р геол.-мін. наук, проф. *П. Заріцький*; д-р геол. наук, проф. *Ф. Зузук*; д-р геол.-мін. наук, проф. *В. Квасниця*; д-р геол. наук, проф. *М. Ковальчук*; д-р геол.-мін. наук, проф. *Ю. Ляхов*; д-р геол. наук, проф. *В. Мельничук*; д-р геол. наук, ст. наук. співроб. *І. Наумко*; д-р геол.-мін. наук, проф. *В. Павлишин*; габілітований д-р, проф. *Я. Пршек* (Польща); канд. геол.-мін. наук, доц. *Л. Скакун*; д-р геології, проф. *Х. Стейн* (США); д-р геол. наук, доц. *Ю. Федоришин*; д-р геол. наук, проф. *О. Чепіжко*; д-р геол.-мін. наук, ст. наук. співроб. *Г. Яценко*.

Dr. Geol.-Min. Sci., Professor *O. Matkovskiy* – Editor-in-Chief

Dr. Geol. Sci., Professor *M. Pavlun* – Assistant Editor

Ph. D. Geol.-Min. Sci., Assistant Professor *Ye. Slyvko* – Managing Editor

Відповідальний за випуск: *О. Матковський*

Адреса редколегії:

Львівський національний університет імені Івана Франка, геологічний факультет,
вул. Грушевського, 4, 79005 Львів, Україна
тел. (38)(032) 239-47-00

Editorial office address:

Ivan Franko National University of Lviv,
Geology Department,
4, Hrushevskiy St., 79005 Lviv, Ukraine
tel.: (38)(032)239-47-00

E-mail: emslivko@i.ua; slivko.55@mail.ru

Редактор М. МАРТИНЯК

Комп'ютерна верстка Є. СЛИВКО

Коректор Х. МАКОВИЧ

АДРЕСА РЕДАКЦІЇ, ВИДАВЦЯ І ВИГОТОВЛЮВАЧА:
Львівський національний університет
імені Івана Франка,
вул. Університетська, 1, 79000 Львів, Україна.
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої
справи до Державного реєстру видавців,
виготівників і розповсюджувачів видавничої
продукції. Серія ДК № 3059 від 13.12.2007 р.

Формат 70×100/16.
Умовн. друк. арк. 16,4.
Тираж 120 прим. Зам.

© Львівський національний університет
імені Івана Франка, 2014



***Присвячено 150-річчю заснування
кафедри мінералогії
у Львівському університеті***

УДК 378.096:549(477.83)

**ІСТОРІЯ КАФЕДРИ МІНЕРАЛОГІЇ
ЛЬВІВСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ,
ЇЇ НАЙВАГОМІШІ ЗДОБУТКИ
(ДО 150-РІЧЧЯ З ЧАСУ ЗАСНУВАННЯ)**

О. Матковський, Л. Скакун

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Грушевського, 4, 79005 м. Львів, Україна
E-mail: mineral@franko.lviv.ua
lzkakun@gmail.com*

Стисло висвітлено історію кафедри мінералогії Львівського університету з часу її заснування у 1864 р. до сьогодення. Зазначено, що новий і найактивніший етап розвитку припадає на повоєнний радянський (п'ятий етап) та радянський і власне український (шостий) періоди. Серед найвагоміших здобутків виділено такі: активна підготовка фахівців-геологів різного профілю, передусім, мінералогів, мінералогічних кристалографів, геохіміків; розробка й видання навчально-методичної літератури (підручників, навчальних посібників, циклів лекцій, методичних розробок тощо); підготовка кадрів через аспірантуру та різнопрофільна науково-дослідна робота мінералогічного, кристалографічного, кристалохімічного й геохімічного спрямувань; активна участь в організації й публікації першого в Україні профільного наукового видання "Мінералогічний збірник"; активна участь у розширенні й набутті самостійного статусу Мінералогічного музею; активна участь у проведенні наукових форумів різного рівня.

Ключові слова: кафедра мінералогії, Мінералогічний збірник, мінералогічний музей, геологічний факультет, Львівський університет.

Історія кафедри мінералогії Львівського університету імені Івана Франка тісно пов'язана з історією розвитку мінералогії в цьому найстарішому вищому навчальному закладі України, у якій виділяють шість періодів, що так чи інакше збігаються з політичними перетвореннями в краї (Матковський, Мельник, 1999): перший і четвертий у часи польської державності, другий і третій австро-угорський, п'ятий повоєнний радянський і шостий радянський та власне український. Відкриттю кафедри мінералогії передували мінералогічні зібрання (початок першого періоду) часів єзуїтської колегії, яка 1661 р. набула статусу академії та права й гідності університету, а також заснування у 1852/53 навчальному році Мінералогічного музею (кінець другого періоду), у відкритті якого важливу роль відіграли колекції, зібрані професорами Б. Гакетом (перший геолог у Львівському університеті) і Є. Дуніним-Борковським (заклав основи хіміко-мінералогічних досліджень).

Діяльність кафедри мінералогії Львівського університету висвітлена в численних публікаціях і найдетальніше проаналізована у довідково-інформаційному виданні (присвяченому 140-річчю з часу її заснування) "Кафедра мінералогії Львівського національ-

ного університету імені Івана Франка (1864–2004)” (О. Матковський, П. Білоніжка, Л. Скакун, Є. Сливко. Львів: Видав. центр ЛНУ, 2004) та в публікації “Мінералогія у Львівському університеті” (О. Матковський. Мінерал. зб. 2011. № 61. Вип. 1–2).

Кафедра мінералогії відкрита 1864 р. на філософському факультеті. Вона була першою навчальною структурною одиницею геологічного профілю у навчальному закладі, а нині це єдина кафедра в Україні, що зберегла свою первинну назву. Її засновником і першим завідувачем був основоположник мікроскопічного методу в мінералогії і петрографії проф. Ф. Циркель. Після нього кафедру очолювали професор зоології М. Шмідт (1868–1870), д-р філософії за спеціальністю мінералогія Ф. Крейтц (1870–1887), геолог Ю. Медведський (1887–1889), геолог-палеонтолог Е. Дуниковський (1889–1925). До створення 1905 р. кафедри геології кафедра мінералогії забезпечувала викладання всіх геологічних дисциплін і проведення різнопрофільних наукових досліджень (мінералогічних, петрографічних, палеонтологічних, загальногеологічних тощо).

Після організації природничо-математичного факультету в часи польської державності кафедру мінералогії очолювали професор З. Вейберг (1925–1933), з іменем якого пов'язане відкриття 1922 р. кафедри кристалографії (другої у світі) і важливі експериментальні дослідження, та професор Ю. Токарський (1933–1939), за якого кафедру називали мінералогії і петрографії і який виховав плеяду молодих кадрів та сформував відому мінералого-петрографічну школу. Представники цієї школи стали наступними керівниками кафедри, це були професори С. Біскупський (1939–1941) і Ю. Смуліковський (1944). Під керівництвом Ю. Токарського 1929–1930 рр. проведено геологічні експедиції в Чивчинські гори Карпат, під час яких відкрито манганові і субграфітові руди; результати цих досліджень висвітлені в колективній монографічній праці “Pasma gór Chywuńskich” (Ju. Tokarski et al., 1934).

Цікаві дані щодо підготовки фахівців та наукових досліджень на філософському і природничо-математичному факультетах Львівського університету наведено у спеціальній публікації професорів Вроцлавського університету: Kamenski M., Pazdro Z. Rozwój nauk mineralogicznych i geologicznych na Uniwersytecie Lwowskim (Uniwersytecie Jana Kazimierza) do 1939 r. // Prace Muzeum Ziemi. 1980. Z. 31. S. 137–148. У ній, зокрема, зазначено, що з 1928 р. уведено систему магістерської підготовки, яка в загальних рисах подібна до сучасної.

Новий етап розвитку кафедри мінералогії припав на п'ятий повоєнний радянський та шостий радянський і власне український (його, очевидно, доцільно виділити в окремий сьомий період) періоди. Він почався з відкриття 1945 р. геологічного факультету та Львівського геологічного товариства, організованих за активної участі Є. Лазаренка. У ці періоди кафедру мінералогії по 25 років очолювали професори Є. Лазаренко (1944–1969) та О. Матковський (1994–1999), короткий час доценти А. Ясинська (1969–1974) і П. Білоніжка (1999–2000), а з 2000 р. доц. Л. Скакун. За їхнього керівництва відбувалися багатогранні навчально-методичні розробки, широкомасштабні науково-дослідні роботи, різноманітні організаційні заходи. З ініціативи Є. Лазаренка розпочато активну роботу з відновлення зруйнованої під час війни лабораторної бази. При кафедрі створено лабораторію експериментальної мінералогії з підрозділами хімічного, спектрального, термічного, електронно-мікроскопічного та інших аналізів, оснащену відповідним тогочасним обладнанням і матеріалами. Це дало змогу ефективніше провадити мінералогічні дослідження, поліпшити навчальний процес і виконання науково-дослідних робіт. У цей час кафедра мінералогії забезпечувала викладання не тільки мінералогії, а й учення про

родовища корисних копалин і геохімії та спецкурсів основи генетичної мінералогії, геохімія і мінералогія рідкісних та розсіяних елементів, “федорівський” метод, мінералогія та ін. Уже в п’ятому періоді, який ми нині називаємо лазаренківським, зародилася відома мінералогічна школа його імені, кафедра стала центром мінералогічної думки в Україні.

На початку 70-х років ХХ ст. проведено деяку модернізацію лабораторної бази і введено в навчальний процес низку нових спецкурсів: кристалохімія, гоніометрія, типоморфізм мінералів, космічна мінералогія, мінералогічний аналіз шліхів, геохімічна спеціалізація, математичні методи в геології та ін. Лабораторію експериментальної мінералогії перейменовано на міжкафедральну лабораторію фізики мінералів. Кафедра також опікувалася міжкафедальною лабораторією рентгеноструктурного аналізу і стала ініціатором організації міжкафедальної лабораторії математичних методів у геології, згодом з комп’ютерним класом. На початок шостого періоду кафедра мінералогії забезпечувала викладання трьох профільних курсів (кристалографія, мінералогія і геохімія) для двох спеціальностей: геологічне знімання, розшук та розвідка родовищ корисних копалин; геохімія, мінералогія і петрографія (згодом геохімічна спеціальність). У 80–90-х роках у навчальний процес уведено для цієї спеціальності дві профільні дисципліни – рентгенометрія мінеральної сировини і мінералого-петрографічні методи розшуків, а згодом і курс комп’ютерної грамоти та спецкурси комп’ютерне опрацювання геохімічних, мінералогічних і геологічних даних.

З переходом наприкінці 90-х років до ступеневої підготовки фахівців кафедра мінералогії забезпечувала викладання різних дисциплін для трьох спеціальностей: 1) геологія; 2) геохімія і мінералогія; 3) екологія та охорона навколишнього середовища. На бакалаврському рівні це кристалографія, мінералогія і геохімія для перших двох спеціальностей; онтогенія мінералів, мінералогічний аналіз, рудна мікроскопія, розшукова і технологічна мінералогія, геохімія літогенезу, геохімічні методи розшуків, аналіз геохімічних і мінералого-петрографічних даних – для другої спеціальності; основи мінералогії петрографії і літології, загальна геохімія і геохімія довкілля – для третьої спеціальності. Для другої спеціальності на рівні магістра і спеціаліста з геохімії та мінералогії викладали такі курси і спецкурси: прикладна мінералогія, генетична мінералогія, мінералогія України, геохімія і мінералогія рудних родовищ, геохімія ізотопів, гомологія, флюїдні включення в мінералах.

Навчальний процес на кафедрі мінералогії в різні роки і в різний час забезпечували (у дужках зазначено роки праці): професори Є. Лазаренко (1944–1969), Є. Шевченко (1946–1953), О. Матковський (з 1956), З. Бартошинський (1963–2000); доценти К. Сидоренко (1945–1969), А. Ясинська (1952–2000), М. Сливко (1954–1974), Є. Вульчин (1954–1955), Б. Смирнов (1974–1976), П. Білоніжка (з 1977), Е. Янчук (1988–1994), Ю. Мельник (1994–1997), Л. Скакун (з 1995), С. Бекеша (1997–1999), Є. Сливко (1999–2002), І. Бакуменко (2000–2013); асистенти Є. Циганов (1949–1951), А. Сивкова (1953–1974), Ю. Пекун (1954–1958), У. Феношина (1957–1960), Л. Косарчин (1975–1980), Т. Винниченко (1992–2011), Н. Білик (з 2002), Б. Манчур (2004–2013), Н. Словотенко (з 2013). Крім Є. Лазаренка, Є. Шевченка і К. Сидоренка, майже всі решта викладачі – випускники кафедри; серед них особливо хотілось би назвати двох талановитих педагогів і скрупульозних дослідників доцентів А. Ясинську, яка започаткувала дослідження спецциклу з космічної мінералогії і була великим знавцем рудної мікроскопії, та М. Сливка – прекрасного педагога й науковця, кристалохіміка і геохіміка, що у розквіті творчого таланту

в молодому віці пішов із життя. Його навчально-методичні розробки з курсу геохімія і сьогодні використовують у навчальному процесі.

Кристалохімічні дослідження з проблем ізоморфізму, започатковані М. Сливком, продовжив його учень, фізик за фахом, Е. Янчук, який уперше дослідив валентний стан мангану в природних оксидах і гідроксидах (цьому присвячена кандидатська дисертація, 1973), а також мінералогію мангану зони окиснення родовищ карбонатних манганових руд, висвітлених у докторській дисертації, яка, на жаль, не була захищена через раптову смерть ученого після розсилки автореферату 1993 р. Дослідник визначив, що в оксидах, гідроксидах та оксигідроксидах манган наявний у дво-, три- і чотиривалентному стані.

Серед найвагоміших здобутків кафедри мінералогії двох останніх періодів виділимо такі: 1) широкомасштабна підготовка фахівців-геологів різного профілю; 2) підготовка й видання різноманітної навчально-методичної літератури; 3) підготовка кадрів вищої кваліфікації через аспірантуру; 4) різнопрофільні науково-дослідні роботи мінералогічного, кристалографічного, кристалохімічного, геохімічного спрямувань; 5) активна участь в організації й публікації першого в Україні профільного наукового видання "Мінералогічний збірник"; 6) активна участь у розширенні й набутті самостійного статусу Мінералогічного музею; 7) активна участь у проведенні численних наукових форумів різного рівня – міжнародних, всесоюзних, республіканських, відомчих. Стисло проаналізуємо найважливіші з них.

Останніми роками кафедра мінералогії забезпечує кристалографічну, мінералогічну і геохімічну підготовку фахівців різних спеціальностей геологічного й екологічного напрямів, вона є випускною з підготовки магістрів і спеціалістів мінералогів, мінералогічних кристалографів і геохіміків за спеціальністю *геохімія і мінералогія*.

За майже сімдесятилітній період на кафедрі мінералогії спеціалізувалися понад 600 студентів-випускників геологічного факультету, які працюють у різних установах не тільки України, а й у Білорусі, Казахстані, Узбекистані, Росії та інших країнах. З іменами багатьох наших випускників пов'язане відкриття нових родовищ корисних копалин, нових мінералів, понад 20 випускників стали докторами наук, близько 100 – кандидатами наук. З 1976 по 1993 рр. на кафедрі спеціалізувалися іноземні студенти з Алжиру, В'єтнаму, Лаосу, Монголії, Чехословаччини та інших країн, 26 з них отримали диплом магістра мінералогії.

Кафедра мінералогії пишається своїми випускниками, адже багато з них стали відомими вченими й педагогами, керівниками науково-дослідних підприємств і виробничих організацій, лауреатами різних премій і нагород. Серед них академік Сибірського відділення РАН М. Соболев; доктори геолого-мінералогічних наук: В. Павлишин – професор Київського національного університету імені Тараса Шевченка, В. Квасниця – завідувач відділу Інституту геохімії, мінералогії і рудоутворення імені акад. М. П. Семененка НАН України, президент Українського мінералогічного товариства; В. Семененко – завідувач відділу Інституту геохімії навколишнього середовища НАН України; В. Афанасьєв – провідний науковий співробітник Інституту мінералогії Сибірського відділення РАН; доктори геологічних наук Д. Возняк – завідувач відділу ІГМР НАН України, І. Наумко – завідувач відділу Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України; Ф. Зузук – завідувач кафедри Волинського національного університету імені Лесі Українки; Тумур-Очірин Монхбат – співвідкривач унікального комплексного золото-мідно-молібденового родовища в пустелі Гобі (Монголія); Хажідсуренгійн Болармаа – дружина нинішнього президента Монголії.

Значні здобутки кафедра мінералогії має у розробці навчальної і навчально-методичної літератури, серед якої чотири підручники: “Курс мінералогії” Є. Лазаренка (шість видань – три російською (1951, 1963, 1971), два українською (1968, 1970) і одне китайською (1963) мовами), “Кристалографія” Г. Попова та І. Шафрановського (переклад українською з доповненнями О. Матковського і О. Винар, 1959), “Генезис мінералів” (В. Павлишин, О. Матковський, С. Довгий, 2003, 2007), “Основи мінералогії України” (О. Матковський, В. Павлишин, Є. Сливко, 2009); три навчальні посібники: “Посібник з мінералогії” О. Вахромєєва (переклад українською А. Ясинської, 1959), “Геохимия элементов главных подгрупп I–II группы периодической таблицы Д. И. Менделеева (П. М. Билонижка, О. И. Матковский, 1984), “Прикладна мінералогія” (О. І. Матковський, Б. І. Пирогов, 2002); низка циклів текстів і конспектів лекцій з мінералогії, кристалографії і геохімії (автори М. Сливко, Б. Смирнов, І. Бакуменко, Т. Винниченко, Л. Скакун, Є. Сливко та ін.).

Велику увагу на кафедрі мінералогії приділяють підготовці кадрів вищої кваліфікації через аспірантуру. Аспірантами кафедри мінералогії захищено близько 50 кандидатських дисертацій. Нині можна виділити такі дерева науковців: *Є. Лазаренка* – А. Ясинська, М. Сливко, О. Фурман (Сливко), С. Дромашко, Ю. Пекун, О. Винар, М. Габінет, О. Матковський, Ю. Мельник, З. Бартошинський, П. Білоніжка, Б. Сребродольський, У. Феношина та ін.; *О. Матковського* – Є. Сливко, Л. Скакун, В. Степанов, В. Дяків, У. Борняк та ін.; *З. Бартошинського* – С. Бекеша, В. Жихарева, І. Побережська та ін.; *Л. Скакуна* – І. Мудровська, О. Ємець, Н. Словотенко. Більшість із цих науковців і нині забезпечує навчальний процес не тільки на кафедрі мінералогії, а й на кафедрах петрографії (доценти В. Степанов і У. Борняк), екологічної та інженерної геології і гідрогеології (доценти Є. Сливко та В. Дяків).

На кафедрі відбувається апробація дисертаційних робіт, у тім числі аспірантів та співробітників інших навчальних закладів і науково-дослідних установ, які подають дисертації до захисту за спеціальністю 04.00.02 – мінералогія, кристалографія на спеціалізованій вченій раді, головами якої тривалий час були професори Є. Лазаренко та О. Матковський, а вченими секретарями – доценти А. Ясинська і Є. Сливко.

Надзвичайно багатогранною є науково-дослідна робота кафедри мінералогії. Вона багатопрофільна і виконується в рамках наукової мінералогічної школи Є. Лазаренка за програмами різних рівнів державного й госпдогвірного фінансування, а саме: “Типоморфні особливості деяких мінералів і мінеральних асоціацій окремих регіонів України” (фундаментальні розробки АН СРСР і УРСР); “Розробка генетичних та розшуково-оцінних критеріїв на благородні та кольорові метали України” (програма “Геосинтез” Державного комітету СРСР з народної освіти), “Золото надр України”, “Топомінералогічні дослідження палеогідротермальних систем, з якими пов’язане золоте зруденіння” та “Мінералоутворення на геохімічних бар’єрах у гідротермальних системах” (програми Державного комітету України з науки і техніки); “Генезис і речовинний склад ендегенних і розсіпних родовищ алмазів у зв’язку з алмазоносністю України”, “Комплексне вивчення соляних родовищ Передкарпаття у зв’язку з їхнім раціональним використанням і охороною навколишнього середовища”, “Розробка генетичних і літолого-мінералогічних критеріїв розсіпів нетрадиційних видів мінеральної сировини України”, “Мінералого-генетичне моделювання родовищ золота, срібла і поліметалів України як основа прогнозування нових рудних об’єктів” (програми Міністерства освіти і науки України).

Тематика наукових досліджень дуже різноманітна і стосується низки важливих напрямів, а саме: регіональна мінералогія з елементами мінералогічного картування, геотектоничні проблеми мінералогії, мінералогічна кристалографія, космічна мінералогія, генетична мінералогія з елементами фізико-хімічного і комп'ютерного моделювання, прикладна мінералогія, біомінералогія, геохімія, історія науки. У кожному з цих напрямів є певні здобутки, які висвітлені в численних публікаціях на сторінках різних видань, а також у колективних фундаментальних монографічних зведеннях з мінералогії Волині (1960), Передкарпаття (1961), Закарпаття (1963) і Поділля (1969) за редакцією Є. Лазаренка, його "Основы генетической минералогии" (1963), третя (2003), четверта (2011) і п'ята (2014) книги "Мінерали Українських Карпат" за редакцією О. Матковського. Низка монографічних праць присвячена окремим мінеральним об'єктам і невеликим регіонам, довідково-інформаційним і літературно-публіцистичним питанням та словникам. Їхніми авторами і співавторами є З. Бартошинський, І. Бакуменко, П. Білоніжка, О. Матковський, Ю. Мельник, Ю. Пекун, Л. Скакун, М. Сливко, Є. Сливко, Б. Сребродольський, Е. Янчук, А. Ясинська та ін.: "Исследования турмалинов некоторых месторождений СССР" (М. Сливко, 1955); "До мінералогії кори вивітрянання Західної Волині" (Ю. Мельник, 1960); "Геология и полезные ископаемые Украинских Карпат" (співавт. О. Матковський, А. Ясинська, ч. 1, 1976; ч. 2, 1977); "Типоморфизм минералов полиметаллических и ртутных месторождений Закарпатья" (співавт. О. Матковський, 1984); "Околорудные метасоматиты Закарпатья" (співавт. О. Матковський, Б. Ремешило, В. Степанов, 1988); "Кристалломорфология алмазов из кимберлитов" (З. Бартошинський, В. Квасниця, 1991); "Диагностика минералов марганца" (співавт. Е. Янчук, 1991); "Геолого-генетична типізація золоторудних родовищ України" (2004, співавт. Л. Скакун, В. Степанов); "Словник-довідник ювелірного і колекційного каміння" (співавт. О. Матковський, І. Бакуменко, 2006); "Геологічний факультет Львівського національного університету імені Івана Франка" (П. Білоніжка, О. Матковський, М. Павлунь, Є. Сливко, 2008, 2010); "Євген Лазаренко – видатна постать ХХІ століття" (О. Матковський, П. Білоніжка, В. Павлишин, 2012).

Науковцями кафедри за результатами регіонально-мінералогічних досліджень уперше відкрито в Україні: нові мінеральні види – **донбасит**, **тарасовіт** у Донбасі (Є. Лазаренко); нові мінеральні різновиди – **брункіт** (прихованокристалічний сфалерит, друга знахідка у світі), виявлений серед свинцево-цинкових руд Трускавецького родовища у Передкарпатті (Є. Лазаренко), **Mn-феростильпномелан** (різновид стильпномелану), відшуканий у складі карбонатно-сілікатних манганових руд Чивчинських гір Карпат (О. Матковський), перші знахідки досить рідкісних мінералів, раніше не відомих у досліджуваних регіонах, – **хлорофеїт** у змінених ефузивних породах рифею Західної Волині (В. Шашкіна) і **геарксутит** у пержанських метасоматитах, **горсейксит** у графітових рудах Завалівського родовища, **залізистий сапоніт** у корах звітрянання вивержених порід Західної Волині (Ю. Мельник), **чемберсит** у калійних соляних рудах Передкарпаття (П. Білоніжка, О. Винар та ін.), **дафніт** (залізистий різновид хлориту) у камерних пегматитах Волині (О. Матковський, В. Павлишин), **піроксмангіт** і **данеморит** у складі манганових сілікатно-карбонатних руд Чивчинських гір (С. Синиця, О. Матковський), телуриди свинцю і срібла (**алтайт**, **гесит**) у складі золотого зруденіння Рахівського району (О. Матковський, А. Ясинська, В. Степанов), **ільвайт**, **Ag-коронадит**, сульфосоли Ag, Sb і Bi (**берійт**, **козаліт**, **густавіт-ліліаніт**, **бенжамініт**, **матильдит** та ін.) серед

золото-поліметалевих родовищ Берегівського району (О. Матковський, А. Ясинська, Б. Ремешило, У. Феношина, Л. Скакун, С. Бірук, О. Ємець), **графіт** у манганових породах кальцифірованої формації на Завалівському родовищі графіту (Л. Скакун, Б. Манчур, А. Мартишин).

У центрі уваги вчених кафедри постійно були питання, що стосуються основних понять мінералогії, класифікації, номенклатури і термінології, історії науки. Їм присвячені публікації З. Бартошинського, П. Білоніжки, Є. Лазаренка, О. Матковського, Ю. Мельника, М. Сливка, А. Ясинської та ін. У цих публікаціях періодично порушували проблеми мінералогії на різних етапах її розвитку. Зокрема, резонансною була публікація Є. Лазаренка і М. Сливка на сторінках журналів “Советская геология” (1967. № 4) та “International Geological Review” (1967. N 10) “Пути развития минералогии”, яка відіграла важливу роль у бурхливому розвитку мінералогії в другій половині ХХ ст. і здобутті нею статусу фундаментальної серед наук геологічного циклу. Численними є публікації, присвячені стану й завданням мінералогії загалом і особливо регіональної, в Україні, зокрема. Сучасний стан розвитку мінералогії проаналізовано на VI з’їзді Українського мінералогічного товариства в доповіді О. Матковського “Стан і перспективи розвитку мінералогії на межі тисячоліть”, яка опублікована на сторінках “Мінералогічного журналу” (2001. Т. 23. № 4).

У центрі уваги науковців кафедри мінералогії були і є проблеми прикладної мінералогії. До перших публікацій цього спрямування належать монографії “Надрові багатства західних областей України” (Є. Лазаренко, 1946) та “Агрономічні руди України” (Є. Лазаренко, Д. Коваленко, 1966). Мінералогічні дослідження прикладного характеру виконували переважно на замовлення виробничих геологічних організацій. Вони стосувалися головно проблем золото- й алмазонасності.

На кафедрі мінералогії за наукового керівництва та участю А. Ясинської, О. Матковського, Л. Скакуна, Б. Ремешила та інших започатковано великомасштабне мінералогічне картування в ході вивчення золотого зруденіння в межах Карпатського регіону і Українського щита. Воно відбувалося на об’єктах геологорозвідувальних робіт з використанням онтогенічних, ізотопно-геохімічних і термобарогеохімічних методів дослідження; за результатами цих досліджень розроблено мінералого-генетичні моделі формування родовищ і мінералого-технологічну типізацію руд. Ці дослідження відіграли важливу роль у відкритті трьох родовищ золота в Закарпатті – Берегівського, Мужієвського та Сауляк. Алмазонасна тематика пов’язана з вивченням кристаломорфології та фізичних властивостей алмазу з корінних і розсипних родовищ Якутії та Архангельського регіону Росії. Ці дослідження мали прикладний характер, їх виконували, головно, на госпдоговірних засадах, за наукового керівництва проф. З. Бартошинського, який довгі роки працював у Якутії і через руки якого пройшли незчисленні кількості алмазів. Після захисту кандидатської дисертації він залишився працювати на кафедрі мінералогії на посадах доцента, а після захисту докторської дисертації – професора, став неперевершеним талановитим педагогом і скрупульозним дослідником у галузі мінералогічної кристалографії, виховав плеяду молодих алмазників. Результати досліджень з алмазної тематики висвітлені в наукових звітах і низці публікацій (З. Бартошинський, С. Бекеша, Т. Винниченко, В. Жихарева, І. Побережська та ін.). З. Бартошинському належить розробка кристаломорфологічної класифікації алмазу, яка отримала високу оцінку і всевітнє визнання. Зокрема, ця класифікація лягла в основу книги “Атлас с видоизображениями кристаллов алмаза кристалломорфологической классификации З. В. Бартошин-

ского” (1961), автором якої є його колишня аспірантка В. Жихарева. За наукові розробки з алмазної тематики З. Бартошинський і С. Бекеша одержали патент на винахід “Спосіб сортування алмазів” (№ 17165AG01, 1997 р. Україна).

Упродовж останніх двох десятиліть на кафедрі мінералогії успішно розвиваються онтогенічні дослідження з моделюванням, у тому числі комп’ютерним, процесів мінералоутворення на прикладі вивчення не тільки геологічних, а й біологічних об’єктів. Результати їх наведені в семи захищених кандидатських дисертаціях. Перші дві стосуються Карпатського регіону і присвячені мінералого-геохімічним особливостям золотого зруденіння в доверхньопалеозойських метаморфічних утвореннях (В. Степанов, 1993) та розробці мінералого-генетичної моделі формування Мужівського золото-поліметалевого родовища (Л. Скакун, 1994); третя торкається розробки мінералого-генетичної моделі золотого зруденіння Саврансько-Синицівської площі Українського щита (І. Мудровська, 2000); четверта пов’язана з вивченням мікроструктурної будови жовчних камінців та ролі фрактальної кристалізації під час їхнього формування (В. Дяків, 1999), п’ята присвячена онтогенезу мінералів срібного зруденіння Берегівського рудного поля (О. Ємець, 2001). Пізніше захищено ще дві дисертації. В одній з них – “Онтогенез флюорит-барит-кварцових жил Берегівського рудного поля” (Н. Словотенко, 2007) – на підставі різних методів дослідження (катодолюмінесценції, мікрозондового і рентгеноструктурного аналізу, ІЧ-спектроскопії, термобарогеохімії тощо) схарактеризовано особливості внутрішньої будови мінеральних агрегатів та індивідів, уперше з’ясовано, що агрегати флюорит-барит-кварцових жил формувалися в середовищі гелю кремнезему в ході його розкристалізації, уперше за допомогою числового фізико-хімічного моделювання доведено роль змішування розчинів різного складу (глибинних і формаційних) і температури на геохімічному бар’єрі, складеному карбонатними агрегатами. У дисертаційній праці У. Борняк “Біомінералогічні фактори стійкості жовчних камінців” (2008) доведено, що міжкамінцеві взаємодії у численних асоціаціях жовчних камінців визначають особливості самоорганізації, морфології, можливість агрегації та сегрегації полімерних конкрементів і що еволюція мінерального складу, структурно-текстурних особливостей і морфології визначає різну стійкість жовчних камінців на різних етапах онтогенезу.

Важливими є геохімічні, мінералогічні й експериментальні дослідження останніх років П. Білоніжки (самостійні та зі співавторами). Вони стосуються трансформаційних перетворень у разі нагрівання низки сульфатних мінералів із соляних родовищ Передкарпаття (шеніт, калушит (сингеніт), кайніт, леоніт, епсоміт, гіпс), продукти якого вивчали рентгенометричним і термічним аналізами, а також визначення абсолютного віку гідрослюд та ізотопного складу сірки з цих родовищ і з’ясування вмісту й форм знаходження бромю та йоду в соляних мінералах. Результати цих досліджень висвітлені в численних публікаціях за 2002–2013 рр. і узагальнені в п’ятій книзі “Мінерали Українських Карпат. Процеси мінералоутворення” (2014).

Цікавими є дані щодо катодолюмінесцентного імідж-аналізу як нового методу онтогенічних досліджень, який дає змогу розкрити анатомію мінеральних індивідів, з’ясувати походження флюїдних включень, характер росту, діагностику подій розчинення і регенерації тощо (Л. Скакун, Н. Словотенко, Р. Серкіз, 2009–2013).

Кафедра мінералогії курує наукове видання “Мінералогічний збірник”, започатковане 1947 р. Львівським геологічним товариством при Львівському університеті з ініціативи Є. Лазаренка, який був його відповідальним редактором до кінця свого життя. У ко-

лишньому СРСР це було перше в Україні і друге в Союзі спеціалізоване мінералогічне видання. На кінець 2013 р. вийшло 63 номери збірника і понад 120 його окремих випусків. У збірнику публікують наукові статті й нотатки мінералогічного і спорідненого спрямування, висвітлюють історію науки, хроніку, втрати науки, критику, дискусію і бібліографію, періодично друкують матеріали наукових нарад з різних проблем мінералогічної науки та освіти. Його авторами були видатні вчені не тільки СРСР, а й інших країн світу.

На сторінках Мінералогічного збірника започатковано низку важливих наукових напрямів у сучасній мінералогії, зокрема, структурну мінералогію і кристалохімію, мінералогічну кристалографію, вчення про включення у мінералах (термобарогеохімію), регіональну мінералогію, космічну мінералогію. Основним надбанням збірника є знамениті “Очерки по структурной минералогии” які друкували впродовж 1950–1982 рр. академік М. Белов, а згодом (до 1993 р.) його учні – професори В. Урусов, Д. Пушаровський та ін. Відомий російський кристалограф проф. І. Шафрановський у книзі “Кристаллография в СССР (1917–1991)” зазначив, що “публикация “Очерков”, составивших эпоху в развитии теоретической минералогии, является одной из крупнейших заслуг составителей “Минералогического сборника”. ...Значение этой заслуги трудно переоценить”.

З кафедрою мінералогії тісно пов’язана діяльність Мінералогічного музею, який слугує основною базою навчального процесу, наукових досліджень, відіграє важливу роль у популяризації геологічних і мінералогічних знань. Велика заслуга в його розвитку належить Є. Лазаренку, який наприкінці 40–на початку 50-х років ХХ ст. організував низку експедиційних та екскурсійних поїздок у різні регіони колишнього СРСР за участю співробітників та аспірантів кафедри мінералогії, а також студентів, що спеціалізувалися на кафедрі. Під час цих поїздок зібрано величезний і надзвичайно різноманітний кам’яний матеріал, який значно поліпшив колекції музею і колекції для лабораторних занять студентів. Крім того, колекції музею доукомплектовували взірцями мінералів, що їх збирали студенти у місцях проходження виробничих практик, випускники факультету в місцях їхньої праці, співробітники й аспіранти на об’єктах проведення науково-дослідних робіт та під час поїздок на різні наукові форуми, які завжди супроводжували геологічними екскурсіями на місця розробки родовищ корисних копалин та цікаві відслонення. З нагоди 100-літнього ювілею в 1953 р. Мінералогічний музей набув статусу самостійного підрозділу, а наприкінці 90-х років ХХ ст. йому присвоєно ім’я академіка Євгена Лазаренка. У музеї експонують деякі нові мінерали, відкриті у другій половині ХХ ст. – **ферсманіт**, **гагариніт**, **лазаренкоїт**, **сребродольськіт** та інші, а також мінерали або їхні різновиди, уперше виявлені на території України, – **унгварит** (суміш опалу з нонтронітом), **волнін** (морфологічна відміна бариту), **сингеніт** (калушит), **донбасит**, **карпатит**, **Мп-феростильпномелан** та ін. Окрасою музею є унікальні експонати взірців мінералів, серед яких кристал-велетень апатиту (понад 50 кг) і кристал польового шпату (розміром 25 × 16 × 15 см) із камерних пегматитів Волині, пірит з добре вираженою штрихуватістю (масою понад 7 кг) з Березівського золоторудного родовища на Уралі, прекрасні друзові агрегати димчастого кварцу з пегматитів Уралу і самородної сірки з родовища Шор-Су в Середній Азії. Мінералогічний музей не тільки слугує базою для навчального процесу і наукових досліджень, його широко використовують для популяризації геологічних і мінералогічних знань серед різних верств населення. За багатогранну діяльність Мінералогічний музей Львівського університету високо оцінено на Всесоюзному кон-

курсів-оглядів вузівських музеїв (1983) і нагороджено Почесною грамотою Міністерства вищої і середньої спеціальної освіти СРСР.

Кафедра мінералогії була організатором численних наукових форумів (міжнародних, всесоюзних, республіканських, відомчих), присвячених різним проблемам сучасної мінералогії, ювілейним датам, пам'ятним академіям. Серед них "Осадове мінералоутворення" (1955), Перше засідання Комісії мінералогії і геохімії Карпато-Балканської геологічної асоціації (1961), Перша Всесоюзна міжвідомча нарада з мінералогічної кристалографії (1966), Сьома Всесоюзна нарада з рентгенографії мінеральної сировини (1977), Перша Всесоюзна школа з обміну досвідом викладання мінералогії і кристалографії у вузах СРСР (1981), "Проблеми екологічної мінералогії" (1989), "Перспективи золотодобування надр України" (1994), "Наукові основи прогнозування, пошуків та оцінки родовищ золота" (1999), "Мінералогія і мінералогічні музеї у XXI столітті" (2000), "Мінералогія: історія і практика" (2004) та ін.

З 1997 р. кафедрою мінералогії разом з Українським мінералогічним товариством започатковано проведення періодичних наукових читань імені академіка Євгена Лазаренка, чотири з яких (перші, другі, п'яті й сьомі) організовано кафедрою мінералогії Львівського університету. Вони були присвячені проблемам регіональної мінералогії (1997), генетичної мінералогії (2002), мінералогічної кристалографії (2007), розвитку ідей Є. Лазаренка в сучасній мінералогії (2012). У вересні 2014 р. проведено Восьмі читання на тему "Мінералогія: сьогодні і майбуття", які присвячені 150-річчю кафедри мінералогії. Матеріали наукових форумів і читань висвітлюють у вигляді окремих видань або на сторінках "Мінералогічного збірника".

В останні два роки на кафедрі мінералогії проводять цікаві дослідження за міжнародним проектом (науковий керівник доц. Л. Скакун) "Гео-Карпати – створення Польсько-Українського туристичного шляху" (головний партнер – Державна вища професійна школа імені Станіслава Погоня, м. Кросно, Польща; партнер – Львівський національний університет імені Івана Франка), зокрема, створено спільну польсько-українську базу даних цікавих геологічних об'єктів, окреслено геотуристичний шлях, організовано польові виїзди, семінари, навчання провідників, студентські поїздки та конференції, видано карту і путівник, інформаційну брошуру, навчальні матеріали для провідників шляху. Підсумкам проведених досліджень присвячена міжнародна наукова конференція "Геотуризм. Практика і досвід", проведена у Львівському національному університеті 28–30 березня 2014 р. Учасникам конференції презентовано низку опублікованих матеріалів: "Геотуристичний путівник по шляху Гео-Карпат. Кросно–Борислав–Яремче", збірник наукових праць за редакцією І. Бубняка і А. Солецького, навчальні матеріали "Гео-Карпати для провідників по шляху", альбом "Гео-Карпати" та ін.

*Стаття: надійшла до редакції 04.08.2014
прийнята до друку 24.09.2014*

HISTORY OF THE MINERALOGY DEPARTMENT AND ITS MOST SIGNIFICANT ACHIEVEMENTS (TO THE 150th ANNIVERSARY SINCE THE ESTABLISHMENT)

O. Matkovskyi, L. Skakun

*Ivan Franko National University of Lviv,
4, Hrushevskiy St., 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: mineral@franko.lviv.ua
lzkakun@gmail.com*

The history of the Mineralogy Department of Lviv University since its formation in 1864 is briefly described, as well as its most significant achievements. The most active stage of its development is associated with the post-war, Soviet and Ukrainian periods. Such major achievements of the Department are noted: active preparation of geological experts of different scientific directions, particularly in mineralogy, mineralogical crystallography and geochemistry; development and publication of educational materials (books, textbooks, teaching materials, etc.); training of highly qualified personnel through graduate school; multidisciplinary research work of mineralogical, crystallographic, geochemical and crystallochemical directions; active participation in the organization and publication of the first in Ukraine scientific publication "Mineralogical Review"; actively involved in the expansion and the acquisition of the status of an independent unit of the Mineralogical Museum; active participation in scientific forums at various levels.

Key words: Department of Mineralogy, "Mineralogical Review", Mineralogical Museum, Faculty of Geology, University of Lviv.

ИСТОРИЯ КАФЕДРЫ МИНЕРАЛОГИИ, ЕЕ НАИБОЛЕЕ ЗНАЧИТЕЛЬНЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ (К 150-ЛЕТИЮ СО ВРЕМЕНИ ОБРАЗОВАНИЯ)

О. Матковский, Л. Скакун

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Грушевского, 4, 79005 г. Львов, Украина
E-mail: mineral@franko.lviv.ua
lzkakun@gmail.com*

Кратко освещено историю кафедры минералогии Львовского университета со времени ее образования в 1864 г. и наиболее значительные ее достижения. Отмечено, что новый и наиболее активный этап развития связан с советским послевоенным (пятый этап) и советским и украинским (шестой) периодами. Среди важнейших достижений выделено такие: активная подготовка специалистов-геологов разного направления, особенно минералогов, минералогических кристаллографов, геохимиков; разработка и публикация учебно-методической литературы (учебников, учебных пособий, методических разработок и др.); подготовка кадров высшей квалификации через аспирантуру и многопрофильная научно-исследовательская работа минералогического, кристаллографического, кристаллохимического и геохимического направлений; активное участие в организации и публикации первого в

Украине профильного научного издания “Минералогический сборник”; активное участие в расширении и приобретении статуса самостоятельного подразделения Минералогическим музеем; активное участие в проведении научных форумов различного уровня.

Ключевые слова: кафедра минералогии, Минералогический сборник, минералогический музей, геологический факультет, Львовский университет.

УДК 549.211:378.4(477.83)

**ДОСЛІДЖЕННЯ ПРИРОДНИХ ДІАМАНТІВ
У ЛЬВІВСЬКОМУ УНІВЕРСИТЕТІ
(ДО 85-РІЧЧЯ ВІД НАРОДЖЕННЯ ПРОФ. З. БАРТОШИНСЬКОГО)**

С. Бекеша

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Грушевського, 4, 79005 м. Львів, Україна
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Проаналізовано етапи дослідження природних діамантів у стінах Львівського університету. Зазначено про вагомий внесок у галузі діамантознавства проф. З. Бартошинського. Узагальнено основні досягнення фахівців кафедри мінералогії та кафедри експериментальної фізики університету у вивченні кристаломорфології та фізичних властивостей природних діамантів.

Ключові слова: діамант, гоніометрія, морфологія, люмінесценція, леткі компоненти, професор З. Бартошинський, Львівський університет.

Мінералогічна школа, заснована Є. Лазаренком, посідає чільне місце серед відомих, усесвітньовизнаних наукових шкіл геологічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка. Гідним науковим напрямом цієї школи стало дослідження природних діамантів, яке розпочалося з появою на факультеті знаного кристалографа і мінералога Збігнева Владиславовича Бартошинського. Саме з ініціативи цього вченого створено наукову групу зі співробітників кафедри мінералогії та кафедри експериментальної фізики університету, яка розгорнула повноцінні мінерало-кристалографічні й фізичні дослідження природних діамантів. Головними науковими напрямками тут були: 1) кристаломорфологічне вивчення природних діамантів, що охоплювало і гоніометрію та фотогоніометрію; 2) вивчення взаємозв'язку морфології кристалів природного діаманту з його головними фізичними особливостями: рентгенолюмінесценцією (РЛ) і фотолюмінесценцією (ФЛ), аномальним двозаломленням, забарвленням, концентрацією домішкового азоту, складом летких компонентів та ін.; 3) вивчення зв'язку кристаломорфологічних та фізичних особливостей діамантів з їхньою якістю і вмістом у кімберлітах; 4) дослідження закономірностей розподілу діамантів за різними особливостями не тільки в межах одного родовища, а й певного кімберлітового поля і кімберлітової провінції загалом.

Дослідження проводили в рамках госпдоговірних робіт із зацікавленими виробничими геологічними організаціями; спочатку вони були спрямовані на вивчення морфологічних особливостей кристалів з різних корінних та розсипних родовищ Якутії. Головну увагу приділяли гранній морфології, вивченню ознак природного розчинення, характеру зношування кристалів діаманту, закономірностям розподілу діамантів різних морфологічних типів у кімберлітових трубках.

Цікавими виявилися експериментальні дослідження, пов'язані з вивченням морфології протравлених природних діамантів з метою вирішення проблеми походження округлих кристалів цього мінералу. Колишня аспірантка Збігнева Владиславовича В. Жихарева провела низку експериментів з травлення природних кристалів водною парою за температури близько 900 °С за наявності 15 % розплаву оксиду заліза й гідроксиду калію [10, 13]. Отримані дані гоніометричного вивчення зіставили з морфологічними особливостями природно протравлених індивідів. Зроблено висновок, що процеси травлення кристалів діаманту в природі відбуваються аналогічно до умов лабораторного каталітичного травлення і не призводять до появи характерних для цього мінералу кривогранних поверхонь.

Фундаментальною стала мінералогічна класифікація природних діамантів (1983), розроблена Збігневом Владиславовичем, яка разом із класифікацією Ю. Орлова є однією з найпопулярніших серед дослідників діамантів [4]. Під час створення цієї класифікації головну увагу приділено морфології кристалів і агрегатів, забарвленню, характеру світіння в УФ-променях та іншим особливостям, які легко діагностувати і які, зазвичай, тісно пов'язані між собою. На підставі великого досвіду дослідження кристалів цього дорогоцінного мінералу та узагальнення літературних даних З. Бартошинський розділив усі природні діаманти на 12 груп та 55 споріднених за певними ознаками типів. Більшість з них схарактеризована з позицій кривини поверхні ромбододекаедра, особливостей граней, люмінесценції в УФ-променях та деяких інших особливостей. Класифікація виявилася надзвичайно зручною в разі масового вивчення кристалів, а виділені типи дають змогу легко й оперативно визначати основні типоморфні морфологічні особливості діаманту певного родовища. Вона з честю витримала перевірку часом, її широко використовують у виробничих організаціях геологічного профілю, наукових дослідженнях і навчальному процесі.

У стінах університету З. Бартошинський продовжив розпочаті в діамантовій лабораторії Амакінської експедиції (Якутія) оригінальні гоніометричні дослідження кристалів діамантів. Він деталізував наявну класифікацію природних діамантів за характером їхніх кривогранних поверхонь [3] і розділив багатогранники за характером світлових картин, які спостерігають на гоніометрі від їхніх граней, на п'ять груп: 1) плоскогранні октаедри з гострими ребрами; 2) складені тригональними шарами; 3) напівкруглі кристали; 4) округлі індивіди; 5) кристали з ознаками природного розчинення. Потужний накопичений матеріал став основою наукового видання [6], у якому вперше наведено детальну гоніометричну характеристику основних габітусних типів, інструментально схарактеризовано скульптури на гранях кристалів та геометрію зломів, наведено нові дані про закономірні й незакономірні зростки кристалів діаманту, розглянуто еволюція його двійникових утворень.

Окремо згадаємо дослідження кристалів діаманту кубічного й тетрагексаедричного габітусів, проведені групою дослідників на кафедрі мінералогії. Досі ці різновиди ще дуже слабо вивчені, що зумовлено їхньою рідкістю, розміром та специфікою самого матеріалу. Водночас наголосимо, що в окремих корінних тілах вміст діамантових кубів і тетрагексаєдрів розміром близько 0,2 мм досить високий (наприклад, у трубці Архангельська однойменної кімберлітової провінції концентрація таких індивідів сягає 27,4 % і в цьому вона є унікальною). Цікаво також зазначити, що у третинних титан-цирконієвих розсипищах України серед діамантів розміром 0,14–0,16 мм, генезис яких поки що не з'ясований, вміст кубів коливається від 40 до 59 %.

Результати досліджень, викладені у праці [14], є значним доповненням знань щодо типоморфних особливостей кристалів діаманту кубічного габітусу. У ній детально схарактеризовано всі різновиди таких кристалів з погляду гранної морфології (з використанням фотогонометрії), люмінесцентних особливостей та наведено дані щодо складу газових домішок у них. З'ясовано, що діамантам кубічного й тетрагексаедричного габітусів притаманний набір спектрів ФЛ, які відображають оптично активні центри S1, S3, S4, 523,8, 578 і 604 нм. Висловлено припущення, що така сукупність спектрів властива багатогранникам з фібрильною будовою і зумовлена специфічними умовами їхньої кристалізації. Отримані дані разом з інформацією інших дослідників про внутрішню будову таких індивідів, яка отримана внаслідок вивчення діамантових пластинок, дали змогу дійти висновку, що гексаедри й тетрагексаедри утворились за найнижчої, можливо, порогової температури та високої швидкості росту. Такі умови кристалізації пояснюють волокнисту будову багатогранників та захоплення великої кількості твердих і газових включень, а також структурних домішок, відповідальних за забарвлення та ФЛ.

Кристаломорфологічні дослідження допомогли виявити цікаву закономірність, яка стосується продуктивності корінних діамантоносних тіл. Аналіз статистичних даних кількох десятків тисяч кристалів діаманту з кімберлітових трубок Золотницького поля Архангельської обл. дав змогу з'ясувати, що співвідношення концентрації діамантів октаедричного габітусу за кількістю кристалів та концентрації їх за масою пов'язане оберненою залежністю із вмістом цього мінералу в кімберлітовому тілі. Така закономірність може слугувати надійним критерієм для прогнозування за морфологією розсипних діамантів їхніх концентрацій у корінних джерелах, які з якихось причин у певному районі не виявлені.

З урахуванням виняткової ролі морфології під час дослідження природних діамантів З. Бартошинський постійно наголошував на необхідності вивчення зв'язків кристаломорфологічних особливостей діамантів з їхніми фізичними властивостями. Це стосувалось як конкретних корінних тіл, так і діамантоносних провінцій загалом. Подібний підхід до таких досліджень був по суті новаторським стосовно родовищ і на території СРСР, і зарубіжних (фактично вивчення такого зв'язку для природних діамантів не практикували).

Таке стало можливим завдяки залученню до досліджень фахівців фізичного факультету, коли вектор вивчення природних діамантів набув фізичного змісту, що суттєво доповнило поняття *типоморфні особливості* діамантів. Були розгорнуті широкомасштабні дослідження РЛ і ФЛ кристалів, а також оптичних властивостей (зокрема, заломлювальної здатності та аномального двозаломлення діамантів). Для їхнього виконання розроблено й виготовлено низку оригінальних установок, а саме: 1) "карусельну" установку для вимірювання питомої інтенсивності РЛ; давала змогу експресно (приблизно за 20–30 хв) проводити дослідження 23 кристалів, які закладали в установку; 2) фотометричну кулю для вимірювання питомої інтенсивності ФЛ. Вона складалася з двох півсфер, які під час з'єднання утворювали в середині кулю, поверхня якої напилена оксидом магнію. В установці був розроблений спеціальний кварцовий механізм подачі кристала в середину кулі та виймання його після вимірювання; 3) установку для вимірювання інтегрального значення аномального двозаломлення кристалів на базі поляризаційного мікроскопа; 4) камеру для знімання гномонічних проєкцій кристалів діаманту.

Особливо інформативними виявилися спектри ФЛ та спектри збудження ФЛ, які були зняті з різних за морфологією кристалів діаманту. У цьому аспекті наукова група

співробітників кафедри мінералогії (З. Бартошинський, В. Жихарєва, Т. Винниченко, С. Бекеша) та кафедри експериментальної фізики (М. Підзирайло, І. Пашук, І. Стефанський, А. Волошиновський) університету у 1975–1991 рр. посідала чільне місце на теренах колишнього СРСР.

Отримано тисячі спектрів ФЛ та спектрів збудження ФЛ (більше половини з них за температури рідкого азоту) з різних за морфологією й забарвленням кристалів діаманту, сотні спектрів РЛ, для кількох тисяч кристалів визначено питому інтенсивність рентгено- і фотолюмінесценції, а також аномальне двозаломлення. Це дало змогу отримати вагомий статистичний матеріал, який використано в прогностичних і генетичних побудовах. Зокрема, для кристалів діаманту з корінних родовищ Архангельської кімберлітової провінції зроблено типізацію спектрів ФЛ за певними структурно-домішковими центрами в поєднанні з морфологією кристалів [20]. Виділено 12 основних типів спектрів і для кожного родовища провінції наведено дані розподілу діамантів за типами спектрів ФЛ. Цю типізацію без змін сьогодні згадують у багатьох довідниках зі спектроскопії мінералів [9].

Дослідження засвідчили також, що за характером розподілу діамантів за спектрами ФЛ із родовищ північної та південної частини Якутської кімберлітової провінції простежуються суттєві відмінності [21]. У родовищах південного регіону переважають напівкруглі кристали з домінуванням у них асоціацій твердих включень ультраосновного парагенезису, зафіксовано підвищений вміст індивідів з синьо-голубою ФЛ і високою питомою інтенсивністю РЛ. У північній частині провінції різко переважають прихованошаруваті округлі діаманти і не знайдені в південному регіоні багатогранники групи V за класифікацією [4]. Тут виявлено також підвищену концентрацію рідкісних для діамантів типів кристалів: кубів, тетрагексаєдродів, псевдогеміморфних індивідів і каменів зі слідами природного травлення. Зростає частка основного (еклогітового) парагенезису твердих включень, підвищується вміст домішкового азоту в діамантах, знижується концентрація кристалів з синьо-голубою ФЛ і багатогранників з високою питомою інтенсивністю РЛ. Суттєві відмінності в особливостях діамантів цих двох регіонів Якутської провінції чітко відображені в спектрах ФЛ.

Детальне дослідження ФЛ природних діамантів дало змогу розробити метод точного вимірювання концентрації домішкового азоту в А-формі (що визначає основні фізичні властивості кристалів цього мінералу) незалежно від форми багатогранника і його розміру. Метод ґрунтується на вивченні кінетики загасання люмінесценції N3-центрів; за його допомогою можна вивчати взірці з високою концентрацією азоту без їхнього руйнування, він значно підвищує точність вимірювання і продуктивність порівняно з іншими методами (зокрема, ІЧ-спектроскопією). Час проведення аналізу становить 5–30 хв залежно від інтенсивності люмінесценції N3-центрів. За результатами цих досліджень співробітники наукової групи обох зазначених кафедр отримали патент на винахід “Спосіб сортування алмазів” (№ 17165AG01, 1997 р., Україна).

Цікавим виявилось дослідження кімберлітових діамантів, яким не властива рентгенолюмінесценція, особливо з урахуванням того, що ці кристали вилучають з концентратів кімберліту з використанням РЛ-сепарації [15]. З'ясовано, що в окремих родовищах (зокрема, в Архангельській кімберлітовій провінції) частка таких діамантів, які, відповідно, не фіксують рентгенівськими сепараторами, становить 15–18 %. Багатогранники, які не світяться в рентгенівських променях, зазвичай, темнозабарвлені, серед них багато індивідів кубічного габітусу, округлих кристалів з блоковою скульптурою і полікристалічних зростків.

Виконані у Львівському університеті дослідження таких діамантів одного з родовищ Архангельської кімберлітової провінції, які здебільшого були представлені округлими індивідами, менше – кубами й тетрагексаедрами, засвідчили, що більшість багатогранників виявляє світіння в УФ-променях. Переважним типом світіння (~ 42 %) є жовто-зелене, частина індивідів світиться рожево-бузковим, червоно-оранжевим кольором, деякі кристали мали слабе невизначене світіння. А в променях лазерної установки ЛГІ-21 (довжина хвилі збудження – 337 нм) лише поодинокі кристали не виявили світіння, проте збільшилася кількість багатогранників з жовто-зеленою ФЛ; підвищилася також інтенсивність світіння всіх каменів, які раніше виявляли цю властивість. Цей факт засвідчив можливість використання УФ-променів азотного лазера для додаткового вилучення з “хвостів” РЛ-сепарації кристалів діаманту, що й запропоновано зацікавленій виробничій організації.

Важливою складовою дослідження природних діамантів стало інструментальне вимірювання їхніх кольорових характеристик (оптичних спектрів поглинання), що проводили у співпраці з фахівцями Інституту геохімії і фізики мінералів АН УРСР (нині Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М. П. Семененка НАН України). Завдання, яке ставили на цьому етапі, – оптико-спектроскопічне і колориметричне вивчення кристалів діаманту з деяких корінних родовищ колишнього СРСР для з'ясування природи й особливостей їхнього забарвлення, визначення можливих зв'язків між забарвленням і морфологією індивідів, а також виявлення кольорових відмінностей між діамантами з різних джерел. Матеріалом для дослідження слугувала спеціально підібрана колекція різнобарвних кристалів різних морфологічних різновидів [16]. Відповідно до загальноприйнятого поділу діамантів за забарвленням [17], що дає змогу виділяти дрібніші кольорові градації, вивчені взірці розділено за кольором на п'ять груп: група А (безбарвні, блідо-забарвлені); група Б (зелені, ясно-зелені й ясно-жовто-зелені); група В (рожеві різних відтінків); група Г (димчасті й коричнево-димчасті); група Д (жовті й оранжеві). Результати досліджень засвідчили, що кожна з виділених груп має свій характерний оптичний спектр поглинання, який є відображенням певних структурно-домішкових центрів. Аналіз отриманих даних довів, що зв'язок між забарвленням і морфологією кристалів діаманту складніший, ніж це вважали раніше інші дослідники. Висловлено думку про існування щонайменше двох різноспрямованих трендів кристалізації досліджених діамантів. До першого належать безбарвні кристали групи А і, можливо, деякі індивіди (які містять центри N3V) кольорових груп В і Г. До другого тренда зачислено діаманти кольорової групи Д з дефектами С-типу. Цілком імовірно, що ці тренди відображають відмінності в умовах кристалізації ультраосновних і основних діамантовмісних порід верхньої мантії.

Окремим важливим питанням дослідження діамантів стало вивчення зв'язку збереженості кімберлітових діамантів з їхніми деякими фізичними особливостями [7]. Відомо, що деяка частина діамантів корінного родовища представлена кристалним ломом – різними пошкодженими індивідами, а також безформними уламками. Серед наявних зломів розрізняють механічні та протогенетичні, поділ на які лише умовно характеризує умови формування діамантових кристалів. За інших однакових умов ступінь цілісності діамантів родовища залежить від характеру їхньої макро- й мікродефектності, наявності тріщин, твердих включень, внутрішньої напруженості кристалів, дефектів кристалічної ґратки та ін. Ступінь цілісності індивідів пов'язаний також з їхньою морфологією: ок-

таєдричні кристали, зазвичай, мають низьку збереженість, на відміну від округлих багатогранників.

Проведені дослідження стосувалися вивчення залежності ступеня збереженості кімберлітових діамантів від характеру світіння в УФ-променях, питомої інтенсивності рентгенолюмінесценції та аномального двозаломлення. Результати досліджень засвідчили, що збереженість діамантів у кімберлітах за інших однакових умов тісно пов'язана з їхніми оптичними особливостями. Вона суттєво погіршується в разі збільшення кількості кристалів з рожево-фіолетовою, слабкою ФЛ, а також багатогранників з низькою питомою інтенсивністю РЛ і підвищеним значенням аномального двозаломлення.

Фахівці кафедри мінералогії разом зі спеціалістами Інституту геології і геохімії горючих копалин АН України одні з перших у колишньому СРСР розпочали роботи в напрямі дослідження легких компонентів у діамантах з метою вирішення проблеми їхнього генезису. Результати вивчення різних за морфологією кристалів діаманту з родовищ Якутії та Архангельської обл. виявили відмінності за газонасиченістю, а також у складі власне газів [8, 12, 18]. На підставі розрахованого середнього складу “кімберлітового флюїду” [22] і змодельованого атомного співвідношення $N : C : N : O = 5 : 1 : 0,25 : 2,50$ виконано відповідні розрахунки за даними досліджень: для діамантів Якутії співвідношення становило $3,1 : 1,0 : 0,6 : 1,2$, а для кристалів Архангельської кімберлітової провінції – $0,96 : 1,00 : 0,15 : 1,23$. Бідніший склад газів в архангельських діамантах свідчить про суттєві відмінності складу вихідного флюїду та умов кристалізації діамантів Східноєвропейської та Сибірської платформ. Зроблено висновок про те, що діаманти півночі Східноєвропейської платформи формувалися у більш окиснювальному середовищі, ніж діаманти кімберлітів Якутської провінції. Водночас процес кристалізації в першому випадку був тривалішим, що відображено в домінуванні округлих індивідів і зміні багатьох їхніх фізичних характеристик. Дослідження легких компонентів у природних діамантах виявило можливість розширення меж обґрунтованого прогнозування корінних родовищ цього цінного мінералу традиційного кімберлітового і некімберлітового типу, зокрема, на теренах України.

Дослідники діамантів Львівського університету вперше в колишньому СРСР провели паспортизацію кімберлітових трубок (на прикладі Архангельської обл.) за комплексом мінералогічних властивостей діамантів. Підсумком цього стало видання “Методического руководства по изучению алмазов в условиях экспедиции” (1990), яке й сьогодні є найповнішим і найдетальнішим, максимально адаптованим до можливостей діамантових лабораторій польових геологічних експедицій. Головна складова цієї праці – розділ “Мінералогічний опис діамантів”, де схарактеризовані основні типоморфні ознаки діамантів, фіксація яких доступна за умов експедиції, наведені поради щодо їхньої макро- і мікродіагностики та схеми опису. До таких ознак належать: габітус кристалів, скульптура граней, індукційні поверхні, ступінь тріщинуватості, характер зломів, ступінь збереженості, забарвлення, смуги пластичної деформації, характер спотворення індивідів, тверді включення, характер двійникування і зрощення, аномальне двозаломлення. Детально схарактеризовано методики фотографування кристалів, фотогоніометрії та ФЛ-досліджень. Для кожної з методик передбачено оригінальні рішення і пристрої, реалізація яких можлива за експедиційних умов.

Аналіз багаторічних досліджень дав змогу З. Бартошинському зробити такий важливий висновок: морфологічний спектр кристалів діаманту в кімберлітах відображає не парагенетичну їхню асоціацію, а парастеричну, тобто пов'язану спільністю місцезнахо-

дження, а не конкретних (у межах параметрів діамантоутворення) умов кристалізації [5]. Таке твердження ґрунтується на тому, що кожне родовище має індивідуальний спектр розподілу діамантів за різними особливостями. Окрім того, кимберліти різних фаз проникнення в одній діатремі часто містять кристали, які різняться між собою за багатьма ознаками. Кристаломорфологічні й фізичні особливості, що їх набувають діаманти в процесі росту, залежать від різних чинників, одні з яких зумовлюють динамічну поведінку структури на макрорівні, інші – на мікрорівні. У процесі формування діамантів ці дві групи чинників тісно переплітаються. Значимість цього висновку полягає в тому, що поняття *парастеричні асоціації діамантів*, охоплюючи таке важливе питання, як типоморфні особливості діамантів, визначає новий шлях у пізнанні генезису цього дорогоцінного мінералу, допомагає в коригуванні напрямів розшуків нових джерел діамантів, з'ясування ступеня продуктивності корінних тіл і визначенню якості діамантової сировини.

Поняття *парастеричні асоціації діамантів* нині набуває чіткого підтвердження в дослідженні ізотопного складу кристалів цього мінералу. З погляду парастерезису пояснюють сумісне знаходження в одних корінних тілах діамантів з легким і важким ізотопним складом вуглецю. Це однозначно свідчить про те, що у формуванні кристалів брав участь вуглець як мантіїного, так і корового походження. І в цьому контексті заслуговує на увагу субдукційна гіпотеза утворення діамантів [2].

Фахівці-діамантознавці геологічного факультету продовжують наукові роботи у цьому цікавому напрямі. Нині їхні зусилля зосереджені на проблемах діамантоносності території України стосовно вивчення речовинного складу потенційних на цей вид сировини порід, а також детального дослідження окремих знахідок кристалів з різновікових відкладів у межах Українського щита і його схилів [1, 11, 19 та ін.].

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Алмазоносные формации и структуры юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы. Опыт минерогенеза алмаза / Г. М. Яценко, Д. С. Гурский, Е. М. Сливко [и др.]. – Киев : УкрГГРИ, 2002. – 331 с.
2. Афанасьев В. П. Классификация природного алмаза: від морфологічної і мінералогічної до генетичної / В. П. Афанасьев // Записки Укр. мінерал. т-ва. – 2009. – Т. 6. – С. 5–13.
3. Бартошинский З. В. О классификации природных алмазов по характеру их криволинейных поверхностей / З. В. Бартошинский // Кристаллогенезис и процессы минералообразования : Всесоюз. конф. : материалы. – Л. : Изд-во ЛГИ, 1976. – С. 33–37.
4. Бартошинский З. В. Минералогическая классификация природных алмазов / З. В. Бартошинский // Минерал. журн. – 1983. – Т. 5, № 5. – С. 84–93.
5. Бартошинский З. В. Парастерические ассоциации алмазов Якутии / З. В. Бартошинский // Минерал. сб. – 1984. – № 38, вып. 1. – С. 3–6.
6. Бартошинский З. В. Кристалломорфология алмаза из кимберлитов / З. В. Бартошинский, В. Н. Квасница. – Киев : Наук. думка, 1991. – 172 с.
7. Бартошинский З. В. О связи степени сохранности кимберлитовых алмазов с их некоторыми оптическими особенностями / З. В. Бартошинский, С. Н. Бекеша, Т. Г. Винниченко // Минерал. сб. – 1988. – № 42, вып. 1. – С. 8–13.
8. Газовые примеси в алмазах Якутии / З. В. Бартошинский, С. Н. Бекеша, Т. Г. Винниченко [и др.] // Минерал. сб. – 1987. – № 41, вып. 1. – С. 75–82.

9. Горобец Б. С. Спектры люминесценции минералов : [Справочник] / Б. С. Горобец, А. А. Рогожин. – М. : Изд-во ВИМС, 2001. – 312 с.
10. Жихарева В. П. Сравнительное изучение природно-протравленных кристаллов алмаза из россыпей Якутской алмазоносной провинции / В. П. Жихарева // Минерал. сб. – 1980. – № 34, вып. 1. – С. 73–76.
11. Кристаломорфологія, фізичні особливості та походження діамантів з прибережних пісків озера на Західній Волині / Г. Яценко, С. Бекеша, А. Волошиновський [та ін.] // Мінерал. зб. – 2011. – № 61, вип. 1–2. – С. 79–88.
12. Летучие в алмазах из северной части Русской платформы / З. В. Бартошинский, С. Н. Бекеша, Т. Г. Винниченко [и др.] // Минерал. сб. – 1990. – № 44, вып. 2. – С. 14–17.
13. Морфология каталитически протравленных алмазов / В. П. Жихарева, В. Л. Штурман, И. И. Кулакова, А. П. Руденко // Минерал. журн. – 1980. – № 4. – С. 80–83.
14. Морфологія та оптичні властивості алмазних кубів та тетрагексаєдрів із кимберлітів / З. Бартошинський, С. Бекеша, Т. Винниченко, І. Побережська // Мінерал. зб. – 2003. – № 53, вип. 1–2. – С. 15–34.
15. Нерентгенолюминесцирующие кимберлитовые алмазы / З. В. Бартошинский, С. Н. Бекеша, Т. Г. Винниченко [и др.] // Минерал. журн. – 1990. – Т. 12, № 2. – С. 15–19.
16. Оптические спектры и окраска алмазов из некоторых месторождений СССР / С. С. Мацюк, З. В. Бартошинский, А. Н. Платонов [и др.] // Минерал. сб. – 1990. – № 44, вып. 1. – С. 3–10.
17. Орлов Ю. Л. Минералогия алмаза / Ю. Л. Орлов. – М. : Наука, 1984. – 264 с.
18. Примеси газов в алмазах и гранатах из кимберлитов Далдыно-Алакитского района Якутии / З. В. Бартошинский, С. Н. Бекеша, Т. Г. Винниченко [и др.] // Минерал. сб. – 1989. – № 43, вып. 2. – С. 83–86.
19. Про алмази в теригенних відкладах балтської світи / Г. Яценко, С. Бекеша, О. Бучковська, В. Яценко // Мінерал. зб. – 2012. – № 62, вип. 2. – С. 83–92.
20. Спектры фотолюминесценции алмаза из кимберлитовых трубок севера Европейской платформы / З. В. Бартошинский, С. Н. Бекеша, Т. Г. Винниченко [и др.] // Минерал. журн. – 1992. – Т. 14, № 3. – С. 25–29.
21. Типы спектров фотолюминесценции алмазов Якутии / З. В. Бартошинский, С. Н. Бекеша, Т. Г. Винниченко, Н. С. Пидзырайло // Минерал. сб. – 1986. – № 40, вып. 1. – С. 32–38.
22. Melton C. E. The nature and significance of gas released natural diamonds from Africa and Brasil / C. E. Melton, A. A. Giardini // Amer. Miner. – 1981. – Vol. 66, N 7/8. – P. 746–750.

*Стаття: надійшла до редакції 24.06.2014
прийнята до друку 24.09.2014*

**RESEARCH OF NATURAL DIAMONDS IN THE LVIV UNIVERSITY
(ON THE 80th ANNIVERSARY OF PROF. Z. BARTOSHYNKYI)****S. Bekesha**

*Ivan Franko National University of Lviv,
4, Hrushevskiy St., 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

The stages of natural diamonds researches in the Lviv University have been analyzed. Significant contribution of professor Z. Bartoshynskiy to the study of diamonds has been remarked. The main achievements of specialists from Department of Mineralogy and Department of Experimental Physics (Ivan Franko National University of Lviv) in the study of crystal morphology and physical properties of natural diamonds have been summarized.

Key words: diamond, goniometry, morphology, luminescence, volatile components, professor Z. Bartoshynskiy, Lviv University.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ
ВО ЛЬВОВСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
(К 80-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ
ПРОФ. З. БАРТОШИНСКОГО)****С. Бекеша**

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

Проанализировано этапы исследования природных алмазов в стенах Львовского университета. Отмечен высокий вклад в области алмазоведения проф. З. Бартошинского. Обобщены основные достижения специалистов кафедры минералогии и кафедры экспериментальной физики университета в изучении кристалломорфологии и физических свойств природных алмазов.

Ключевые слова: алмаз, гониометрия, морфология, люминесценция, летучие компоненты, проф. З. Бартошинский, Львовский университет.

УДК 549.0

МІНЕРАЛОГІЯ УКРАЇНИ В КОНТЕКСТІ МІНЕРАЛОГІЇ СВІТУ

Г. Кульчицька¹, В. Павлишин²

¹Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України,
просп. акад. Палладіна, 34, 03142 м. Київ, Україна

E-mail: kulches@igmof.gov.ua

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

З 1959 р., після створення Міжнародної мінералогічної асоціації, затвердження нових видів мінералів перебуває під контролем спеціально створених комісій при ММА. Комісія з нових мінералів, номенклатури і класифікації впорядкувала розмаїття назв мінералів, синхронно відкритих у різних країнах, і затвердила правила реєстрації нових видів. Ця комісія займається також дискредитацією недостатньо вивчених мінералів, номенклатурою і класифікацією видів у великих групах мінералів. Хоча напрацювання комісії мають рекомендаційний характер, проте українські мінералоги повинні з ними ознайомитися, щоб увійти до кола першовідкривачів мінералів. За даними комісії, в Україні відкрито 12 нових мінералів, що значно менше, ніж на територіях західних сусідів і багатьох республік колишнього СРСР. Лідерами є США і Росія, а також Німеччина, Швеція, Австралія та Японія, сумарний внесок яких становить половину з відомих нині мінералів. Відставання України зумовлене відсутністю належного аналітичного обладнання, хоча навіть за таких умов вітчизняні мінералоги швидкими темпами поповнюють базу даних мінералів України і мають достатньо напрацювань і резервів, щоб поповнити новими відкриттями світову базу даних.

Ключові слова: мінерал, Міжнародна мінералогічна асоціація, номенклатура мінералів, база даних, Україна.

Міжнародна комісія із затвердження нових мінералів та її завдання. Нині у світі налічують 4 938 види мінералів. Саме таку кількість містить перелік назв мінералів, оприлюднений Комісією з нових мінералів, номенклатури і класифікації (Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMNC)) при Міжнародній мінералогічній асоціації (International Mineralogical Association (IMA)) на липень 2014 р. [14]. Серед них є види, що підтвердили свій статус протягом віків, а також затверджені порівняно недавно. Деякі мінерали не отримали повної характеристики, тому позначені як недостатньо вивчені, дискусійні. Список CNMNC щоквартально оновлюють – вносять нові зареєстровані види, перейменовують старі, уточнюють статус раніше відкритих. За правилами IMA-CNMC [9], мінералами можна вважати лише кристалічні сполуки геологічного походження. Продукти технічної діяльності людини мінералами не вважають. Мінеральні види мають відрізнятися один від одного структурою і/або хімічним складом. Політипи, політипоїди, а також топологічно подібні поліморфи до окремих видів не належать. Терміни, які характеризують зміну лише деяких фізичних характеристик мінералу, відповідають різновидам (відмінам, *variety*) мінерального виду. Наприклад, аме-

тист, мармароський “діамант”, лютецит, халцедон є відмінами одного виду – кварцу: відповідно, за кольором, блиском, габітусом кристалів, будовою агрегатів.

Щоб зареєструвати мінерал як новий вид, хоча б в одній з позицій його структури має домінувати елемент, не властивий іншим подібним структурам. Якщо внаслідок ізоморфного заміщення елемент не досяг переваги хоча б в одній зі структурних позицій, то такий мінерал уважать хімічною відміною і позначають прикметником, утвореним від латинської назви ізоморфного елемента (наприклад, *Ferroan manganotantalite*) або, за останньою пропозицією [4], його символом (*Fe²⁺-rich manganotantalite*). Прикметник пишуть роздільно від назви мінералу, тоді як саму назву подають складним єдиним словом. Надходження нових даних щодо структури і складу дає змогу або затвердити дискусійний мінерал, або дискредитувати його як мінеральний вид, навіть якщо він поширений і давно відомий. Частину мінералів Комісія дискредитувала здебільшого через те, що внаслідок ретельного вивчення вони виявилися сумішами. Інші мінерали були проміжними членами ізоморфних рядів, які, за [9], не можуть бути окремими видами. Отже, проміжні члени ізоморфного ряду плагіоклазів олігоклаз, лабрадор і бітовніт стали різновидами альбіту й анортиту. Щоправда, CNMNC неодноразово сама відступала від правил. Наприклад, мікроклін і ортоклаз належать до топологічно подібних диморфів, тому, згідно з правилами, не є окремими видами, однак вони збережені як види з історичних причин. Авгіт, відомий з 1792 р., ще донедавна позначали як різновид діопсиду і розглядали як проміжний член ізоморфного ряду діопсид–геденбергіт, а тепер його вважають видом з хімічних, практичних та історичних міркувань.

Загалом кількість термінів, що стосуються назв мінералів, перевищує 7,4 тис. [13], а з урахуванням різного написання назв – понад 42 тис. [12]. Комісії при ІМА, які працюють з 1959 р. (нині вони об'єднані в CNMNC), крім контролю за відкриттям нових мінералів, також упорядковують їхні назви і раціоналізують номенклатуру мінералів [9].

По-перше, для мінералів, що були відкриті до 1959 р., проте в різних країнах, визначено пріоритетність назви відповідно до дати першого оприлюднення відкриття. Інші терміни для ідентичної за складом і структурою сполуки позначені як синоніми. Отже, такі широко вживані у вітчизняній літературі назви мінералів, як сфен, ортит і калушит, стали синонімами до титаніту, аланіту й сингеніту, відповідно.

По-друге, використовуючи модифікатор (*Levinson modifier*), так званий суфікс Левінсона, спрощено назви видів, що відповідають крайнім членам ізоморфних твердих розчинів. Особливо цінним таке нововведення виявилось для серій мінералів з рідкісноземельними елементами [8]. Приєднаний до кореневого слова через дефіс символ елемента в круглих дужках свідчить про домінування його в певній структурній позиції на противагу іншим видам цієї серії (Allanite-(Y), Bastnäsité-(La), Agardite-(Nd), Monazite-(Sm), Samarskite-(Yb)). Суфікс Левінсона стали використовувати [5] також для найменування видів, утворених унаслідок ізоморфних заміщень серед інших елементів і в різних структурних позиціях (Arrojardite-(KNa), Arrojardite-(PbFe), Ardenite-(As)), у тім числі елементів обмінного типу, як це є в цеолітах (Heulandite-K, Heulandite-Sr). В останньому випадку для акцентування на обмінному характері катіонів дужки опускають.

По-третє, раціоналізовано номенклатуру деяких великих груп мінералів, зокрема, амфіболів (1997, 2006, 2012), слюд (1998), цеолітів (1997), апатитів (2010) тощо. Наприклад, за останніми даними [10], у групі амфіболів, яку логічно вважають надгрупою (*the amphibole supergroup*), виділено низку груп і підгруп залежно від домінування в позиціях того чи іншого катіона. Оскільки загальна формула амфіболу має вигляд

$AB_2C_5T_8W_2$, де A – вакансія, Na, K, Ca, Pb^{2+} , Li; B – Na, Ca, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg, Li; C – Mg, Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al, Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ti^{4+} , Li (можливі також Na, Zn, Co, Ni, Cr^{3+} , V^{3+} , Zr); T – Si, Al, Ti^{4+} , Be; W – (OH), F, Cl, O^{2-} , то кількість можливих комбінацій ізоморфних заміщень у структурі “зашкалює”. Справді, нині кількість затверджених видів у надгрупі амфіболів сягає 200. За пропозицією підкомісії при ІМА всі амфіболи розділено на дві групи, орієнтуючись на заповнення позиції W , – звичайні (з OH, Cl, F) і оксо-амфіболи (з O^{2-}). Серед перших, залежно від типу катіона в позиції B , виділено вісім підгруп: натрієві, кальцієві, літієві, Mg-Fe-манганові та змішаного складу. У межах підгруп, відповідно до заповнення позицій A і C , виділено стрижневий тип амфіболу, назва якого, зазвичай, історично склалася (еденіт, гастингсит, чермакіт, рибекіт, холмквістит, катафорит тощо). Назву близьких до стрижневого амфіболу видів, що відрізняються від нього варіантами заповнення позицій A , C і W , утворюють з назви стрижневого амфіболу, перед якою через дефіс наводять префікс, що характеризує ці заміщення (наприклад, *Kataphorite*, *Ferri-kataphorite*, *Ferro-ferri-kataphorite*, *Ferro-ferri-fluoro-kataphorite*, *Ferri-fluoro-kataphorite*, *Potassic-ferri-kataphorite* тощо). Об’єднані довкола стрижневого амфіболу, вони утворюють підгрупу однокореневих амфіболів (*Root Name group*), у межах якої коливання хімічного складу мінерального виду регламентоване. Нині є 25 таких підгруп. Українською мовою членів таких однокореневих підгруп груп логічно називати просто еденітами, гастингситами, катафоритами тощо. Час покаже життєздатність нової номенклатури, однак уже нині зрозуміло, що майбутнє за раціональними назвами амфіболів і необхідність їхньої систематизації й упорядкування є очевидною.

Усі напрацювання CNMNC мають рекомендаційний характер і не зобов’язують національні Мінералогічні комісії сліпо їх дотримуватися. Тим паче, що огріхи є в роботі кожної комісії, і CNMNC не виняток. Наприклад, автоматичне використання суфікса Левінсона призвело до утворення тавтологічних назв на кшталт *Serite-(Ce)*, *Serianite-(Ce)*, *Yttrotantalite-(Y)* тощо. Іноді поспішні перейменування призводять до подальшої відміни свого ж рішення. Зовсім недавно запропоновано [11] писати назви мінералів у групі апатиту з суфіксом Левінсона: *Apatite-(CaOH)*, *Apatite-(CaCl)*, *Apatite-(CaF)*, а тепер повернулися до традиційних термінів – *Hydroxapatite*, *Chlorapatite*, *Fluorapatite*. Щось подібне трапилося з групою апофіліту: *Apophyllite-(KNa)* перейменовано в *Fluorapophyllite-(K)*, *Apophyllite-(KNa)* – у *Hydroxapophyllite-(K)* після того, як запропоновано [6] зберігати історичні назви мінералів.

Постійно відбувається перейменування амфіболів. За час існування ІМА було щонайменше п’ять публікацій, що стосувалися їхньої номенклатури. Не встигли освоїти одні зміни в номенклатурі [7], як нова хвиля перейменувань замінила старі назви [10]. Причому якщо раніше тарамітом, катофоритом називали залізистий член Fe–Mg ізоморфного ряду, а інший отримував префікс – *магнезіо-*, то за останньою пропозицією саме магнієві члени представляють справжній тараміт і катофорит, а до залізистих додають відповідний префікс. Ці зміни треба мати на увазі представникам національних мінералогічних шкіл, щоб уникнути непорозумінь на міжнародних нарадах.

Ще одне непорозуміння виникає через використання синонімів вітчизняного походження. Старше покоління мінералогів консервативно дотримується вітчизняних термінів, молодше – рівняється на міжнародні стандарти, що також призводить до курйозних випадків. Вибір терміна залишається за автором наукової праці, однак бажано, щоб у разі використання деяких традиційних вітчизняних назв мінералів були зазначені відповідні синоніми зі списку CNMNC і навпаки.

Незважаючи на те, що більшість правил ІМА має рекомендаційний характер, українські мінералоги зобов'язані їх знати. Ми можемо вважати новоутворення в териконах і шламовідстійниках об'єктами мінералогії, проте CNMNC не розглядатиме такі продукти як можливі нові мінерали через їхнє антропогенне походження.



Рис. 1. Кількість знахідок нових мінеральних видів у різних країнах.

Із 66 країн, на території яких знайдено нові види, Україна перебуває на 39-му місці. На майже такій самій території Франції знайдено у десять разів більше нових мінералів. Україна поступається знахідками нашим західним сусідам (рис. 2), колишнім партнерам із соціалістичного табору, – Румунії (37), Польщі (18), Словаччині (17). Особливо різочий контраст з територією Чеської республіки (112), причому чехи завжди випереджали українців що до 1917 р., що після нього. Не ліпше місце посідає Україна серед республік колишнього СРСР (рис. 3). Окрім Росії, численними знахідками нових видів можуть похвалитися Казахстан (79) і Таджикистан (47), більше від України нових мінералів знайдено в Узбекистані (20) і Киргизстані (17). У Таджикистані відкриття нових видів після розпаду СРСР зросло майже вдвічі.

Чому ж Україна з розвинутою геологічною галуззю і науковими закладами мінералогічного профілю опинилася в ар'єргарді? На території України за останніми підрахунками відомо 963 мінеральні види [1]. Серед них є дуже рідкісні мінерали, знахідки яких описані під гаслом: “уперше в Україні, удруге у світі”. Чомусь саме вдруге... Не можна сказати, що у нас недостатній рівень підготовки фахівців, бо серед тих, хто примножує славу першовідкривачів у Росії, є вихідці з України, випускники українських навчальних закладів. У чому ж причина відставання?

Якщо поглянути на динаміку відкриття нових мінералів у світі протягом двох минулих століть, то чітко вимальовується її хвилеподібний характер. У координатах часу підйоми “хвиль” збігаються з інтенсивним упровадженням у науку нових методів дослідження мінеральної речовини – хімічного, оптично-мікроскопічного, рентгеноструктурного, електронно-зондового, електронно-мікроскопічного, ІСР-MS тощо. Відкриття нових мінералів на території країни прямо залежить від технічного оснащення її науки.

Це яскраво ілюструє приклад Японії – держави, що славиться своїми аналітичними приладами (рис. 4). Якщо до 1946 р. на її території відкрили шість мінеральних видів, то в 1991 р. їх було вже 72, тоді як на втричі більшій території України за цей час зареєст-

Динаміка відкриття нових мінералів. Згідно з даними CNMNC [14], знахідки нових мінералів територіально розподілені дуже нерівномірно. Найбільші внески (дані на кінець 2013 р.) належать США (740 видів) і Росії (691). Разом з територіями Німеччини (331), Швеції (175), Австралії (165) та Японії (157) це становить половину всіх знахідок у світі. Серед лідерів також Франція, Китай, Велика Британія, Чилі та Чеська республіка, на території яких знайдено понад сто нових видів, дещо менше – у Конго, Намібії, Мексиці, Гренландії (рис. 1).

Зі списку CNMNC [14] випливає, що в Україні за історичний час зафіксовано 11 нових видів мінералів і ще один виявлений у метеориті. Це дуже мало, враховуючи площу території.

ровано всього сім видів. Нині Японія вже є одним із лідерів серед першовідкривачів мінералів. Висновок очевидний: головна причина нашого відставання – відсутність належної аналітичної бази.

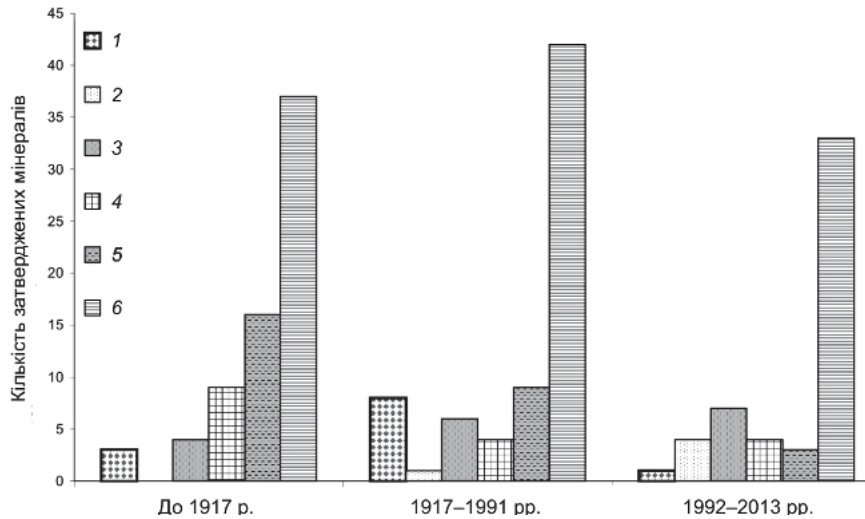


Рис. 2. Відкриття нових мінеральних видів на території України та її західних сусідів: 1 – Україна; 2 – Угорщина; 3 – Польща; 4 – Словаччина; 5 – Румунія; 6 – Чехія.

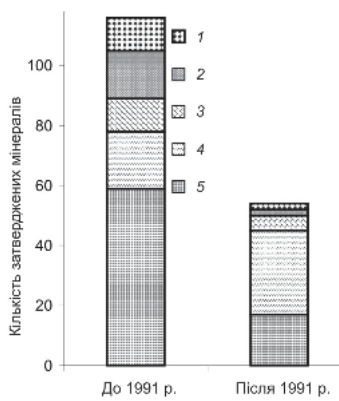


Рис. 3. Відкриття нових мінеральних видів в Україні та колишніх республіках СРСР: 1 – Україна; 2 – Узбекистан; 3 – Киргизстан; 4 – Таджикистан; 5 – Казахстан.

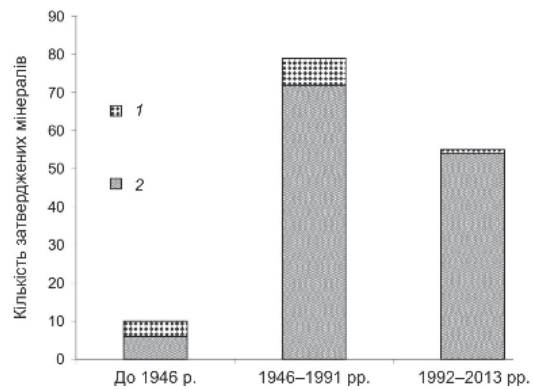


Рис. 4. Відкриття нових мінералів в Україні (1) та Японії (2).

Очікували [1], що амплітуда коливань знахідок нових мінералів з часом зменшуватиметься. Як не дивно, та це не так. Останніми роками кількість щорічно затверджених нових мінералів на загал зростає (рис. 5), тому що нові прилади дають змогу ідентифікувати нові мінерали щораз дрібнішого розміру. Останні знахідки нових мінералів пов'язані здебільшого або з мінеральними включеннями у кристалах-господарях, або з кристалічними фазами в аморфних сумішах. Для нас це означає, що ще не все втрачено.

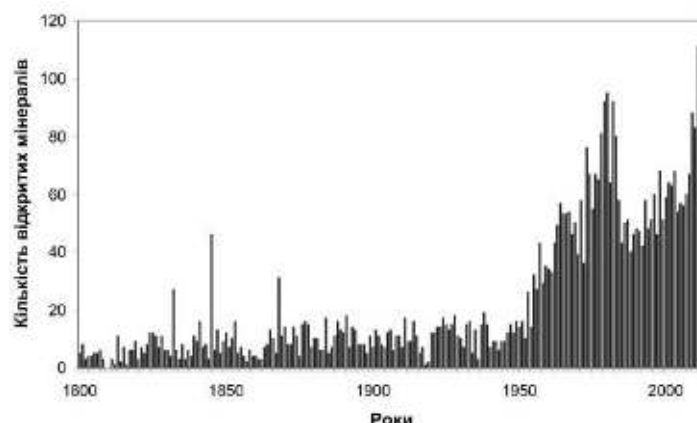


Рис. 5. Гістограма відкриття нових видів мінералів протягом двох століть [13, 14].

Перспективи відкриття нових мінералів в Україні. Територія України, зокрема, територія Українського щита, мінералогічно досить унікальна. Майже всі відомі на щиті родовища рідкісних металів належать до нетрадиційних у тому сенсі, що мінералами-носіями корисного металу в них є мінерали, зазвичай другорядні або взагалі не відомі у світових родовищах подібного типу. Наприклад, в Азовському родовищі носієм рідкісноземельних елементів є бритоїт, а в Анадольському рудопроєві – аланіт (ортит), хоча частіше знаходять бастнезитові й паризитові руди. У Новополтавському комплексному родовищі виявлено рідкісний у природі церієвий різновид фергусоніту, серед руд Полохівського поля домінує петаліт, хоча традиційно літєві руди складені сподуменом. Найвірогідніше, що причина цього – специфічні фізико-хімічні умови кристалізації рудних мінералів, і це підтверджують результати вивчення флюїдних включень у породоутворювальних мінералах. Треба очікувати, що розсіяні в породах Українського щита рідкісні мінерали також виявляться унікальними, невідомими в світі.

Резерви у нас є. Фактично на початковій стадії, через обмежений доступ до необхідних приладів (головно ICP-MS), перебуває вивчення рідкісноземельних мінералів. Дуже слабо мінералогічно вивчені деякі метасоматити, уранові й манганові руди України, і навіть у дослідженнях керченітів крапку остаточно не поставлено. На думку [3], резерв нових мінеральних видів насамперед треба очікувати серед “дефіцитних” для українських надр класів, а саме: ванадатів, арсенатів, фосфатів, боратів та мінералів Se, I, Br, Cl, Rb, Hf, Ga. За п’ять років в умовах скромного фінансування науки українським мінерологам вдалося поповнити базу мінералів України майже на півсотню видів [2]. Це означає, що в разі доступу до сучасних аналітичних приладів наші дослідники мають усі шанси надолужити згаяне і збагатити мінералогію України на види, не відомі не лише в Україні, а й у світі.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Зінченко О. Хронологія відкриття мінералів у надрах України / О. Зінченко, В. Павлишин, А. Васинюк // Мінерал. зб. – 2012. – № 62, вип. 1. – С. 31–37.
2. Зінченко О. В. Мінерали України: база даних / О. В. Зінченко, В. І. Павлишин, А. В. Васинюк // Записки Укр. мінерал. т-ва. – 2011. – Т. 8. – С. 96–98.

3. Павлишин В. І Загальні особливості мінерального складу геологічних утворень країни / В. І. Павлишин, О. В. Зінченко, С. О. Довгий // Мінерал. журн. – 2007. – Т. 29, № 2. – С. 5–18.
4. Bayliss P. The use of chemical-element adjectival modifiers in mineral nomenclature / P. Bayliss, H. D. Kaesz, E. H. Nickel // *Can. Mineral.* – 2005. – Vol. 43. – P. 1429–1433.
5. Burke E. A. J. Tidying up mineral names: an IMA-CNMNC scheme for suffixes, hyphens and viacritical marks / E. A. J. Burke // *Mineral. Record.* – 2008. – Vol. 39, N 2. – P. 131–135.
6. CNMNC guidelines for the use of suffixes and prefixes in mineral nomenclature, and for the preservation of historical names / F. Hatert, S. J. Mills, M. Pasero, P. A. Williams // *Eur. J. Mineral.* – 2013. – Vol. 25. – P. 113–115.
7. Hawthorne F. C. On the classification of amphiboles / F. C. Hawthorne, R. Oberti // *Can. Mineral.* – 2006. – Vol. 44. – P. 1–21.
8. Levinson A. A. A system of nomenclature for rare-earth minerals / A. A. Levinson // *Am. Mineral.* – 1966. – Vol. 51. – P. 152–158.
9. Nickel E. H. The IMA Commission on new minerals and mineral names: Procedures and guidelines on mineral nomenclature / Ernest H. Nickel, Joel D. Grice // *Can. Mineral.* – 1998. – Vol. 36. – P. 3–16.
10. Nomenclature of the amphibole supergroup / F. C. Hawthorne, R. Oberti, G. E. Harlow [et al.] // *Am. Mineral.* – 2012. – Vol. 97. – P. 2031–2048.
11. Nomenclature of the apatite supergroup minerals / M. Pasero, A. R. Kampf, C. Ferraris [et al.] // *Eur. J. Mineral.* – 2010. – Vol. 22. – P. 163–179.
12. Alphabetical Index of Minerals, Varieties, Synonyms and other names. <http://www.mindat.org/>
13. Alphabetical Listing of Mineral Species. <http://www.webmineral.com/>
14. The official IMA-CNMNC List of Mineral Names. Updated list of IMA-approved minerals (July 2014). <http://pubsites.uws.edu.au/ima-cnmnc/>

*Стаття: надійшла до редакції 01.09.2014
прийнята до друку 24.09.2014*

MINERALOGY OF UKRAINE IN THE CONTEXT OF WORLD MINERALOGY

H. Kulchytska¹, V. Pavlyshyn²

¹*M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NASU,
34, Acad. Palladin Av., 03142 Kyiv, Ukraine
E-mail: kulchec@igmof.gov.ua*

²*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
90, Vasylkivska St., 01022 Kyiv, Ukraine*

Since 1959, after the establishment of the International Mineralogical Association (IMA), approval of new types of minerals is controlled by specially created commissions under IMA. Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMNC) streamlined variety

of mineral names, open synchronously in different countries, and adopted the rules for the registration of new species. CNMNC is also engaged in discrediting understudied minerals, nomenclature and classification of minerals in large groups. Despite the fact that CNMNC developments are not mandatory, Ukrainian mineralogists have to know them to be among the pioneers of minerals. According to CNMNC only 12 new minerals have been registered on the territory of Ukraine. This is considerably less than in Western neighbors and even many former Soviet republics. The leaders are the United States and Russia, as well as Germany, Sweden, Australia and Japan, the total contribution which is half of the currently known minerals. Backlog of Ukraine is due to the lack of modern analytical equipment, although even in such circumstances domestic mineralogists rapidly replenish minerals database of Ukraine. There is enough background and reserves in order to fund new discoveries even global database.

Key words: mineral, International Mineralogical Association, nomenclature of minerals, database, Ukraine.

МИНЕРАЛОГИЯ УКРАИНЫ В КОНТЕКСТЕ МИНЕРАЛОГИИ МИРА

А. Кульчицкая¹, В. Павлишин²

¹*Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н. П. Семеновко НАНУ,
просп. акад. Палладина, 34, 03142 г. Киев, Украина
E-mail: kulchec@igmof.gov.ua*

²*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ул. Васильковская, 90, 01022 г. Киев, Украина*

С 1959 г., после создания Международной минералогической ассоциации, утверждение новых видов минералов находится под контролем специально созданных комиссий при ММА. Комиссия по новым минералам, номенклатуре и классификации упорядочила разнообразие названий минералов, синхронно открытых в разных странах, и утвердила правила регистрации новых видов. Комиссия занимается также дискредитацией недостаточно изученных минералов, номенклатурой и классификацией видов в больших группах минералов. Несмотря на то, что разработки комиссии являются рекомендательными, украинские минералоги должны их знать, чтобы войти в круг первооткрывателей минералов. По данным комиссии, на территории Украины зарегистрировано 12 новых минералов. Это значительно меньше, чем на территориях западных соседей и даже многих республик бывшего СССР. Лидерами являются США и Россия, а также Германия, Швеция, Австралия и Япония, общий вклад которых составляет половину из известных на данный момент минералов. Отставание Украины обусловлено отсутствием современного аналитического оборудования, хотя даже при таких условиях отечественные минералоги быстрыми темпами пополняют базу данных минералов Украины. Существует достаточно предпосылок и резервов, чтобы пополнить новыми открытиями и мировую базу данных.

Ключевые слова: минерал, Международная минералогическая ассоциация, номенклатура минералов, база данных, Украина.

УДК 549.08:061.6(477-25)

МІНЕРАЛОГІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ У ВІДДІЛІ ЛІТОЛОГІЇ ІНСТИТУТУ ГЕОЛОГІЧНИХ НАУК НАН УКРАЇНИ

М. Ковальчук, Г. Компанець, Л. Фігура, Ю. Крошко, О. Усмінська

*Інститут геологічних наук НАН України,
вул. О. Гончара, 55б, 01601 м. Київ, Україна
E-mail: kms1964@ukr.net; liuba_figura@ukr.net;
tamagoji.79@mail.ru; babaski@ukr.net*

Висвітлено головні напрями та результати мінералогічних досліджень у відділі літології Інституту геологічних наук НАН України. Доведено, що такі наукові напрями, як осадово-літогенетична мінералогія й геохімія, типоморфізм мінералів, біомінералогія, мінералогічне картування перспективних об'єктів, розшукова мінералогія, які розвивають у відділі літології, є невід'ємною частиною сучасних літологічних досліджень.

Ключові слова: мінералогічні дослідження, відділ літології, Інститут геологічних наук, золото, мідь, ільменіт, конкреції.

Успішний розвиток літології залежить від поглиблення наших знань у багатьох її напрямках. У відділі літології Інституту геологічних наук (ІГН) НАН України, окрім наукових напрямів літологічного спрямування, розвивають такі наукові напрями, як осадово-літогенетична мінералогія й геохімія, типоморфізм мінералів, біомінералогія, мінералогічне картування перспективних об'єктів, розшукова мінералогія.

Співробітники відділу становлять основу осередку Українського мінералогічного товариства в ІГН НАН України.

Щорічно співробітники відділу проводять польові роботи з вивчення геологічних розрізів (з класичним відбором проб та шліховим опробуванням) у різних регіонах України, зокрема, у межах південно-західного узбережжя Криму, яке сьогодні тимчасово окуповане Росією (дослідження гераклітів і золотоносності, вторинного мінералоутворення), у Приазов'ї (вивчення умов утворення та мінералогії сучасних пляжних розсипів ільменіту), Передкарпатському прогині, Складчастих Карпатах, у Середньому Придністер'ї (дослідження міденосності, золотоносності осадових утворень, літогенетичного мінералоутворення), Середньому Придніпров'ї (вивчення золото- й ільменітоносності осадових утворень) та ін.

Фактичним матеріалом для досліджень слугують відібрані під час польових досліджень проби, а також kern свердловин і взірці гірських порід та мінералів, що їх люб'язно надають виробничі організації та вчені з інших установ НАН України.

Основними об'єктами мінералогічних досліджень є самородне золото та його різновиди, самородна мідь і мідевмісні мінерали, ільменіт, вторинні мінерали, сульфідні, кременисті та фосфоритові конкреції. Є певні напрацювання щодо манганової мінералізації в осадових та вулканогенно-осадових комплексах Українських Карпат.

Мінералогічні дослідження охоплюють відбір проб, мінералогічний аналіз легкої й важкої фракцій, мікроскопічні, електронно-мікроскопічні та мікрозондові дослідження, вивчення мікроструктур, мікротекstur та орієнтації кристалів (методом дифракції зворотного розсіяних електронів) тощо.

Вагомими результатами співробітники відділу отримали щодо типоморфних особливостей самородного золота з осадових утворень України, зокрема, досліджено типоморфізм золота і мінеральних асоціацій, типоморфізм складу, структури, включень, морфології.

Проведені дослідження дали змогу визначити золотовмісні мінерали та різновиди самородного золота в осадових утвореннях України (зокрема, нові та незвичайні за хімічним складом, морфологією і внутрішньою будовою), мінерали-супутники золота в осадових товщах, з'ясувати особливості морфології й мікроморфології поверхні золота, виявити елементи-домішки та мінерали-включення в золоті, дослідити процес трансформації морфології, внутрішньої будови та елементного складу золота в процесах седименто-, літогенезу та визначити чинники, які зумовлюють ці перетворення, виявити й дослідити біомінералізацію золота [1–3, 5, 6]. Результатом досліджень стало напрацювання морфогенетичної і гранулометричної класифікацій золота з осадових відкладів України, розробка розшукових критеріїв [1].

Останніми роками у відділі активно досліджують геохімію золота в процесах гіпергенезу, седименто- і літогенезу. Зокрема, визначено чинники, які спричиняють мобілізацію, перерозподіл та концентрацію золота, типоморфні ознаки золота, яке утворилося на різних стадіях літогенезу, типи геохімічних бар'єрів, на яких відбувається кристалізація золота, зони вторинного золотого збагачення в корах звітрювання. З'ясовано, що важливу роль у формуванні літогенетичної золотоносності осадових товщ відіграє гідрогенне золото, зокрема, науково обґрунтовано роль гідрогенного золота у формуванні гіпергенної золотоносності кір звітрювання на відомих золоторудних об'єктах [4], діагенетичної золотоносності донних відкладів Чорного моря й інфільтраційної золотої мінералізації в чорносланцевих товщах України. Детально досліджено геохімію золота в корі звітрювання рудоносних порід на відомих родовищах золота (Юрївське, Балка Широка) [22].

Цікаві результати отримано щодо біомінералізації золота, зокрема, виявлено значне поширення біогенного золота в полігенних і поліхронних осадових утвореннях України, типоморфні ознаки біогенного золота.

Не менш вагомими є результати мінералогічних досліджень самородної міді й мідевмісних мінералів. Зокрема, досліджено літогенетичну міденосність верхньоярської червоноколірно-теригенної субформації Придобрудзького прогину, нижньоміоценової червоноколірно-теригенної субформації (стебницька світа) Передкарпатського прогину та червоноколірно-теригенної субформації дністерської серії нижнього девону Львівського палеозойського прогину; триває вивчення стратиформної і накладеної мідної мінералізації в аридних формаційних комплексах Донбасу [8, 9, 11]. З'ясовано і науково обґрунтовано, що важливу роль в осадженні міді та мідевмісних мінералів відіграє органічна речовина, зокрема бактерії.

За участю співробітників відділу досліджено особливості хімізму самородної міді з вулканітів України та Командорських островів [14], а також морфологію, анатомію і хімічний склад самородка міді з вендських вулканітів Волино-Подільської мінералогічної провінції. Застосування методики дифракції зворотного розсіяних електронів (ebsd-технологія) дало змогу визначити орієнтацію кристалів міді в різних частинах самородка

і з'ясувати символи їхніх граней. Унаслідок проведених досліджень у самородній міді виявлено та досліджено включення самородного срібла [13].

Значний матеріал напрацьовано щодо типоморфних особливостей самородного золота з рудопроявів і родовищ зеленокам'яних комплексів Українського щита в Середньому Придніпров'ї (співавтори В. Сукач та Н. Гаєва), золотоносних кір звітрування і похованих золотомісних відкладів палеогену. Цей матеріал стане основою "Атласу самородного золота з зеленокам'яних комплексів Середнього Придніпров'я". У ході робіт виявлено незвичайні за морфологією зерна золота й ознаки біомінералізації золота в розсипах.

Сьогодні у відділі завершують наукові дослідження щодо літогенезу осадових утворень Дністерського перикратонного прогину та літогенетичного мінералоутворення. Детально досліджують літогенетичне сульфідне, золоте й мідне мінералоутворення, карбонатну і каолінітову діагенетичну мінералізацію [17], мінерали-індикатори літогенезу [18], будову й онтогенію кременистих і фосфоритових конкрецій (як індикаторів діагенетичних перетворень осадових товщ), зокрема, тих, що містять сульфідну мінералізацію. Унаслідок проведених досліджень з'ясовано особливості перетворення й утворення мінералів у ході літогенезу та чинники, які зумовлюють ці процеси.

Досліджують мінералогію та умови формування сучасних пляжних розсипів важких мінералів (ільменіт, гранат) на північному узбережжі Азовського моря [7].

Розшуково-мінералогічні дослідження (золото, мідь) полягають у розшуках за вторинними ореолами розсіяння, у комплексуванні мінералогічних методів розшуків з геохімічними (головно стосовно міді), оцінці корінного зруденіння за мінералогією кори звітрування (родовища Клишівське, Юріївське, Балка Широка, Балка Золота, Сергіївське).

Співробітники відділу беруть активну участь у виконанні спільного з російським фондом фундаментальних досліджень проекту з цифрового структурно-літологічного та геолого-динамічного моделювання розсипів важких мінералів. За проектом виконано цифрове структурно-літологічне моделювання перспективних розсипів золота й ільменіту в нижньокрейдових (апт–нижній альб) континентальних утвореннях центральної частини Українського щита та середньопалеогенових (бучацьких) континентальних утвореннях Середньопридніпровської граніт-зеленокам'яної області. У межах поширення континентальних утворень виявлено найперспективніші ділянки, рудомісні літофації та фації, їхнє взаємовідношення, розподіл і вміст корисних компонентів (золото, ільменіт) у вертикальному перерізі та по латералі. Дослідження типоморфних особливостей золота й ільменіту дало змогу визначити їхній генезис та ймовірні джерела знесення, побудувати схеми палеотранспортування [21].

До мінералогічних досліджень, які проводять у відділі літології, долучають аспірантів і пошукувачів. Зокрема, вивчають геракліти з неогенових і крейдових відкладів Гераклейського півострова [10], характер післяседиментаційного мінералоутворення та його вплив на колекторські властивості осадових товщ у межах Юліївсько-Скворцівської структурно-фаціальної зони (Дніпровсько-Донецька западина) [23]. Дослідження літологічних особливостей та мінералогії неогенових відкладів центральної частини Волино-Поділля дали змогу виконати літолого-стратиграфічне розчленування міоценових відкладів, з'ясувати зв'язок корисних копалин з певними літофаціями і фаціями, створити карту корисних копалин, пов'язаних з цими утвореннями, визначити мінеральний склад та мінеральні асоціації для різних верств і світ карпатського, баденського й

сарматського регіонарусів [19, 20]. Вивчають літологічні особливості та мінералогію теригенних утворень бучацької серії в межах Канівського Придніпров'я [12]. Цікаві, принципово нові результати отримано щодо геологічної будови, літологічних особливостей та мінералогії Верхньострутинського родовища кам'яної солі (Бориславсько-Покутська зона) [16] та форм і генезису полігаліту в міоценових галогенних формаціях Передкарпатського прогину [15].

Отже, мінералогічні дослідження є невід'ємною частиною сучасних літологічних досліджень, оскільки дають змогу з'ясувати генезис мінералів та рудної мінералізації, визначати джерела живлення, шляхи палеотранспортування теригенного матеріалу та умови його транспортування, фізико-хімічні умови середовища осадоагромадження, періоди вилучення мінералу з осадоагромадження тощо.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ковальчук М. С. Морфогенетична класифікація золота з осадових комплексів України / М. С. Ковальчук // Геол. журн. – 2000. – № 3. – С. 54–73.
2. Ковальчук М. С. Трансформація форми та морфології поверхні розсипного золота в процесах алювіального седиментогенезу / М. С. Ковальчук // Геол. журн. – 2001. – № 4. – С. 40–47.
3. Ковальчук М. С. Про нові та незвичайні за хімічним складом і морфологією виділення золота з розсипищ України / М. С. Ковальчук // Мінерал. зб. – 2002. – № 52, вип. 2. – С. 87–92.
4. Ковальчук М. С. Аспекти геохімії золота в корях вивітрювання / М. С. Ковальчук // Пошукова та екол. геохімія. – 2009. – № 1 (9). – С. 19–24.
5. Ковальчук М. С. Золотоносність різновікових кір звітрювання України / М. С. Ковальчук // Мінерал. зб. – 2011. – № 61, вип. 1–2. – С. 63–69.
6. Ковальчук М. С. Мінералогія розсипного золота України / М. С. Ковальчук // Записки Укр. мінерал. т-ва. – 2011. – Т. 8. – С. 126–129.
7. Ковальчук М. С. Пляжні розсипи ільменіту на узбережжі Азовського моря (с. Урзуф) / М. С. Ковальчук // Сучасні проблеми літології осадових басейнів України та суміжних територій : [зб. наук. праць]. – К. : ІГН НАН України, 2012. – Вип. 5. – С. 45–48.
8. Компанець Г. С. Літологія і міденосність відкладів дністровської серії нижнього девону Львівського палеозойського прогину / Г. С. Компанець, М. С. Ковальчук // Наук. праці Ін-ту фундамент. досліджень. – К. : [Знання], 1999. – С. 83–95.
9. Компанець Г. С. Мідна мінералізація нижньоміоценової червоноколірно-теригенної субформації (стебницька світа) Передкарпатського прогину / Г. С. Компанець, М. С. Ковальчук // Такий різний світ мінералогії : наук. конф., присвячена 100-річчю з дня народження акад. Є. К. Лазаренка : матеріали. – К., 2012. – С. 89–93.
10. Лысенко В. И. Гераклиты – индикаторы нефтегазоносности Севастопольского региона / В. И. Лысенко, М. С. Ковальчук // Сучасні проблеми літології осадових басейнів України та суміжних територій : [зб. наук. праць]. – К. : ІГН НАН України, 2010. – Вип. 3. – С. 295–300.
11. Міденосність верхньоярської червоноколірно-теригенної субформації Придобрудзького прогину / Г. С. Компанець, М. С. Ковальчук, Л. І. Константиненко [та ін.]

- // Сучасні проблеми літології осадових басейнів України та суміжних територій : [зб. наук. праць]. – К. : ІГН НАН України, 2012. – Вип. 5. – С. 49–55.
12. Мокієць М. В. Особливості мінералогічного складу пісків та пісковиків бучацької серії Канівського Придніпров'я / М. В. Мокієць // Такий різний світ мінералогії : наук. конф., присвячена 100-річчю з дня народження акад. Є. К. Лазаренка : матеріали. – К., 2012. – С. 105–109.
 13. Морфологія, анатомія та хімічний склад самородка міді з вендських вулканітів Волино-Подільської мінералогічної провінції / М. С. Ковальчук, К. І. Деревська, В. О. Тиньков, К. В. Руденко // Такий різний світ мінералогії : наук. конф., присвячена 100-річчю з дня народження акад. Є. К. Лазаренка : матеріали. – К., 2012. – С. 71–78.
 14. Особливості хімізму самородної міді з вулканітів України та Командорських островів / К. В. Руденко, К. І. Деревська, М. С. Ковальчук, В. О. Тиньков // Географія, геоecологія, геологія: опыт научных исследований. – Киев : ГНПП “Картографія”, 2011. – Вип. 8. – С. 51–53.
 15. Садовий Ю. В. Форми знаходження полігаліту в міоценових галогенних формаціях Передкарпатського прогину / Ю. В. Садовий, Ю. Ю. Садовий // Такий різний світ мінералогії : наук. конф., присвячена 100-річчю з дня народження акад. Є. К. Лазаренка : матеріали. – К., 2012. – С. 118–130.
 16. Садовий Ю. Ю. Сучасні погляди на геологічну будову та літологічні особливості Верхньострутинського родовища кам'яних солей (з точки зору можливості майбутньої його експлуатації методом підземного вилуговування) / Ю. Ю. Садовий // Мінерально-сировинні багатства України: шляхи оптимального використання : 4 Всеукр. наук.-краєзнавча конф. : матеріали. – Володарськ Волинський, 2011. – С. 4–12.
 17. Сокур Т. М. Каолинитовая и карбонатная диагенетическая минерализация в аргиллитах венда юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы как индикатор петрогенеза / Т. М. Сокур // Современная минералогия: от теории к практике : 11 съезд РМО : материалы. – СПб., 2010. – С. 271–273.
 18. Сокур Т. М. Франколит – минерал-индикатор литогенеза аргиллитов верхнего венда на юго-западном склоне Восточно-Европейской платформы / Т. М. Сокур // Минеральные индикаторы литогенеза : Рос. совещ. с междунар. участием : материалы. – Сыктывкар, 2011. – С. 202–204.
 19. Усмінська О. В. Корисні копалини міоценових відкладів центральної частини Волино-Поділля / О. В. Усмінська // Зб. наук. праць Ін-ту геол. наук НАН України. – К., 2012. – Вип. 5. – С. 166–171.
 20. Усмінська О. В. Літолого-мінералогічна характеристика піщаних та глинистих відкладів неогену (аркуш “Тернопіль”) / О. В. Усмінська // Такий різний світ мінералогії : наук. конф., присвячена 100-річчю з дня народження акад. Є. К. Лазаренка : матеріали. – К., 2012. – С. 163–175.
 21. Цифровое структурно-литологическое геолого-динамическое моделирование месторождений тяжелых минералов / [Н. П. Лаверов, П. Ф. Гожик, Д. П. Хрущев и др.]. – Киев; М., 2014. – 236 с.
 22. Шестаков О. Ю. Індикаторні елементи золота у зоні криптогіпергенезу / О. Ю. Шестаков // Геол. журн. – 2011. – № 3. – С. 46–57.
 23. Шморг Я. С. Литология продуктивных горизонтов нефтегазоносных коллекторов Юльевско-Нарижнянской структурно-тектонической зоны Я. С. Шморг // Концеп-

туальные проблемы литологических исследований в России : 6 Всерос. литол. совещ. : материалы. – Казань : Казан. ун-т, 2011. – Т. 2. – С. 493–496.

*Стаття: надійшла до редакції 16.09.2014
прийнята до друку 24.09.2014*

**MINERALOGICAL RESEARCHES
IN THE LITHOLOGY DEPARTMENT
OF THE INSTITUTE OF GEOLOGICAL SCIENCES OF NASU**

M. Kovalchuk, H. Kompanets, L. Figura, Yu. Kroshko, O. Usminska

*Institute of Geological Sciences of NASU,
55b, Oles Honchar St., 01601 Kyiv, Ukraine
E-mail: kms1964@ukr.net; liuba_figura@ukr.net;
tamagoji.79@mail.ru; babaski@ukr.net*

The main trends and results of mineralogical studies held in the Lithology Department of the Institute of Geological Sciences of NASU are described. It is shown that such scientific areas as sedimentary-lithogenetic mineralogy and geochemistry, typomorphism of minerals, biomineralogy, mineralogical mapping of prospective sites, prospecting mineralogy, which are developed in the Lithology Department, are an integral part of modern lithological studies.

Key words: mineralogical researches, Department of Lithology, Institute of Geological Sciences, gold, copper, ilmenite, nodules.

**МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
В ОТДЕЛЕ ЛИТОЛОГИИ
ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ НАУК НАН УКРАИНЫ**

М. Ковальчук, Г. Компанец, Л. Фигура, Ю. Крошко, А. Усминская

*Институт геологических наук НАН Украины,
ул. Олесь Гончара, 55б, 01601 г. Киев, Украина
E-mail: kms1964@ukr.net; liuba_figura@ukr.net;
tamagoji.79@mail.ru; babaski@ukr.net*

Освещено главные направления и результаты минералогических исследований в отделе литологии Института геологических наук НАН Украины. Показано, что такие научные направления, как осадочно-литогенетическая минералогия и геохимия, типоморфизм минералов, биоминералогия, минералогическое картирование перспективных объектов, поисковая минералогия, которые развивают в отделе литологии, являются неотъемлемой частью современных литологических исследований.

Ключевые слова: минералогические исследования, отдел литологии, Институт геологических наук, золото, медь, ильменит, конкреции.

UDC 552.323.6

ON THE ORIGIN OF KIMBERLITES AND DIAMONDS PRESENT THEREIN

V. Vasilenko, L. Kuznetsova, A. Tolstov, V. Minin

*V. S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of SB RAS,
3, Acad. Koptyug Av., 630090 Novosibirsk, Russia
E-mail: vasilenko@igm.nsc.ru; tols61@mail.ru; minin@igm.nsc.ru*

Hypotheses of diamond and kimberlite formation are tested with regard to correlations of rock compositions and accessory minerals. The mean chemical compositions of kimberlites from Yakutian diamond fields and their diamond contents are compared with the mean compositions of pyropes and picroilmenites included there. The comparison shows that major parameters of kimberlite composition variability and diamond contents correlate with pyrope and picroilmenite compositions. It is concluded that pyropes, diamonds, and major minerals of kimberlites, determining the bulk rock composition, are comagmatic. The study comprises data on diamond fields in Yakutia, including kimberlite pipes Botuobinskaya, Nyurbinskaya, Internatsionalnaya, Mir, Aikhal, Yubileinaya, Sytykanskaya, Udachnaya-West, Udachnaya-East, and Zapolyarnaya. The database on rock chemical compositions includes over 7 000 analyses, of which 1 976 are supplemented with data on diamond contents and 1 529 neutron activation chromium assays. The bulked pyrope composition database includes 1 491 microprobe analyses. Picroilmenite compositions are characterized by 986 microprobe analyses. Data from the literature on the disagreement between the ages of kimberlites and inclusions in diamonds are considered. It is demonstrated for the first time that Nd isotope ratios are altered by hydrothermal metasomatism of kimberlites; thus, the current age estimates are dubious. To confirm the conclusions, we present new data on the comparison of variation coefficients for major oxides in 25 igneous rock associations with those of rocks of the kimberlite association differently altered by secondary processes.

Key words: diamond, inclusion, kimberlite, chemical composition, diamond content, pyrope, correlation, comagmaticity.

There is an oddity in kimberlite petrology. Many scientists consider diamond formation separately from the formation of kimberlites, thereby emphasizing the greatest probability of the exotic origin of diamond.

This contradiction is based on the Precambrian Sm-Nd age of peridotitic garnets and Re-Os ages of sulphide inclusions in diamonds from younger kimberlites, which indicate that the diamonds are xenogenic matter. The Sm-Nd age of kimberlites from the Premier pipe is $1,180 \pm 0,03$ Ga; the age of eclogitic inclusions in diamonds, $1,150 \pm 0,04$ Ga, and the age of harzburgite garnets included in diamonds, $3,2 \pm 0,04$ Ga [18]. The Sm-Nd isochronous age of inclusions in diamonds from Udachnaya pipe kimberlites is about 2,0 Ga, and the Re-Os age of sulphide bodies from the same pipe varies from $3,1 \pm 0,3$ to $3,5 \pm 0,3$ Ga [16]. The age of crystallization of these “peridotitic” diamonds is the same as in corresponding diamonds from Premier kimberlites [17], and the K-Ar age of kimberlites from the Udachnaya pipes varies within

322–425 Ma [17]. Garnets of peridotitic paragenesis from Cretaceous kimberlites (95–94 Ma) of the Finsch pipe, South Africa, have the Sm-Nd age 3,3 Ga [9].

The hypothesis regarding diamonds as exotic inclusions can be referred to as xenogenic. It presumes that kimberlites are but diamond transporters. Diamonds formed in mantle peridotites and eclogites, which were subsequently degraded by the turbulent motion of fluid, releasing the diamonds. Mantle rock xenoliths store petrological and geochemical information of the conditions of diamond growth [6]. This hypothesis provides no clear indications on the nature and formation of kimberlites.

Another hypothesis is magmatic. According to it, diamonds formed synchronously with the major minerals of kimberlites during selective melting of the mantle substrate saturated with water, carbon dioxide, methane, and other volatile components.

The choice between the hypotheses can be done on the base of the presence or absence of correlation between the compositions of kimberlite pyropes and contents of major oxides in rocks (hypotheses on rock origin) or between diamond contents in kimberlite and major oxide contents, or compositions of kimberlite pyropes (hypotheses on diamond origin).

Employment of statistical correlations between the compositions of pyrope and rocks in pyrope-hosting kimberlites for checking genetic hypotheses is substantiated by the regularity of pyrope composition variation with peridotite composition established by N. Sobolev [21]. As the igneous nature of peridotites is generally accepted, other rocks showing statistical correlations between rock compositions and accessory minerals they host can also be considered igneous. With no correlations, the magmatic hypothesis is considered little probable and rejected.

Materials and methods. The aforementioned hypotheses were tested with the mean contents of major oxides in kimberlites and oxides in indicator minerals: magnesium garnet and picroilmenite in rocks from pipes of the Nakyn (Botuobinskaya and Nyurbinskaya), Mirny (Internatsionalnaya and Mir), Alakit–Markha (Aikhal, Yubileinaya, and Sytykanskaya), Daldyn (Udachnaya-West and Udachnaya-East), and Upper Muna (Zapolyarnaya) kimberlite fields.

Most of the 7 307 samples were taken at 2 m intervals from core samples of 422 prospecting boreholes. The samples were tested by X-ray spectrometry by L. Kholodova at the Institute of Geology and Mineralogy (IGM). The kimberlite samples characterized the pipes in the range from the day surface to the 1 250 m depth. In our study, all analyses present in the database were bulked without differentiating with regard to any traits, e. g. altered, unaltered, or other composition types. We did so to avoid criticism concerning biased use of the database for obtaining desirable results.

The mean compositions and variation coefficients of rocks and minerals are shown in tables 1 and 2. Diamond contents (ct/t) are presented for 1 976 analyses of the whole set. The mean contents of elements and diamonds in this subset are also shown in table 1.

Chromium was assayed in 1 529 rock samples by the neutron activation method at IGM. Iron(II) and iron(III) were assayed in 1 006 samples at the chemical laboratory of IGM.

The set of chemical compositions of magnesium garnets (1 491 microprobe analyses) and picroilmenites (986 microprobe analyses) in rocks from the pipes considered was taken from Minin and Ashchepkov's database. The relation of coordinates of core samples from which the analyzed minerals were sampled to coordinates of samples for bulk silicate analysis is unknown. Therefore, the correlation between the compositions of rocks and minerals will be estimated from their mean parameters in kimberlite pipes.

Table 1

Mean compositions of kimberlites from diamond fields of East Siberia
 and pyrope and picroilmenite present there, wt. %

| Components | Diamond fields and kimberlite pipes | | | |
|---|-------------------------------------|--------------|--------------------|-------|
| | Nakyn | | Mirnyi | |
| | Botuobinskaya | Nyurbinskaya | Internatsionalnaya | Mir |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Kimberlites | | | | |
| SiO ₂ | 29,98 | 31,98 | 32,82 | 32,60 |
| TiO ₂ | 0,42 | 0,56 | 0,47 | 1,41 |
| Al ₂ O ₃ | 3,83 | 5,15 | 3,00 | 2,50 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,08 | 0,07 | 0,12 | 0,15 |
| Fe ₂ O ₃ | 5,37* | 6,57* | 2,83 | 4,74 |
| FeO | N. d.** | N. d. | 2,82 | 3,72 |
| MnO | 0,12 | 0,14 | 0,10 | 0,12 |
| MgO | 23,55 | 20,64 | 27,17 | 27,73 |
| CaO | 14,06 | 12,14 | 8,39 | 5,51 |
| Na ₂ O | 0,01 | 0,10 | 0,81 | 0,29 |
| K ₂ O | 1,22 | 1,45 | 0,89 | 0,70 |
| P ₂ O ₅ | 0,44 | 0,55 | 0,41 | 0,35 |
| LOI | 21,13 | 20,65 | 20,22 | 17,93 |
| Kimberlites with known diamond contents | | | | |
| SiO ₂ | 29,41 | 30,96 | 32,45 | 31,02 |
| TiO ₂ | 0,41 | 0,44 | 0,47 | 1,44 |
| Al ₂ O ₃ | 3,65 | 3,87 | 2,73 | 2,27 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,09 | 0,06 | 0,128 | 0,161 |
| Fe ₂ O ₃ | 5,40* | 5,74* | 2,98 | 5,43 |
| FeO | N. d. | N. d. | 2,74 | 3,13 |
| MnO | 0,12 | 0,13 | 0,10 | 0,12 |
| MgO | 23,87 | 23,49 | 27,57 | 27,87 |
| CaO | 14,40 | 13,09 | 8,40 | 8,21 |
| Na ₂ O | 0,01 | 0,01 | 0,92 | 0,35 |
| K ₂ O | 1,14 | 1,09 | 0,83 | 0,72 |
| P ₂ O ₅ | 0,45 | 0,47 | 0,42 | 0,35 |
| LOI | 21,25 | 20,97 | 20,43 | 18,78 |
| A _{cut} | 8,28 | 6,70 | 3,82 | 1,99 |
| Pyrope*** | | | | |
| SiO ₂ | 41,19 | 41,47 | 41,39 | 41,46 |
| TiO ₂ | 0,23 | 0,24 | 0,19 | 0,14 |
| Al ₂ O ₃ | 18,24 | 18,77 | 19,13 | 19,89 |
| Cr ₂ O ₃ | 6,38 | 5,68 | 5,34 | 3,35 |
| FeO | 7,72 | 4,87 | 8,25 | 8,05 |
| MnO | 0,42 | 0,43 | 0,49 | 0,42 |
| MgO | 19,63 | 19,87 | 19,11 | 20,62 |
| CaO | 5,42 | 5,29 | 4,90 | 4,47 |
| Na ₂ O | 0,05 | 0,06 | 0,07 | 0,04 |
| K ₂ O | N. d. | N. d. | 0,01 | – |

Continuation of table 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Picroilmenite*** | | | | |
| TiO ₂ | | | 48,65 | 44,10 |
| Al ₂ O ₃ | | | 0,63 | 0,63 |
| Cr ₂ O ₃ | N. d. | N. d. | 0,48 | 0,68 |
| FeO | | | 40,01 | 46,36 |
| MnO | | | 0,27 | 0,20 |
| MgO | | | 9,05 | 7,34 |
| Number of analyses | | | | |
| Kimberlites | 1 001 | 1 023 | 400 | 725 |
| Kimberlites with diamond contents | 492 | 373 | 124 | 180 |
| Cr ₂ O ₃ assays | 90 | N. d. | 127 | 376 |
| FeO assays | N. d. | N. d. | 128 | 129 |
| Pyrope | 376 | 187 | 221 | 29 |
| Picroilmenite | N. d. | N. d. | 45 | 108 |

| Components | Diamond fields and kimberlite pipes | | | | | |
|---|-------------------------------------|--------------|---------------|----------------|----------------|---------------|
| | Alakit–Markha | | | Daldyn | | Upper-Muna |
| | Aikhal | Yubilei-naya | Sytykan-skaya | Udachnaya-West | Udachnaya-East | Zapolyar-naya |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Kimberlites | | | | | | |
| SiO ₂ | 22,86 | 30,16 | 28,79 | 25,89 | 26,23 | 30,71 |
| TiO ₂ | 0,43 | 0,99 | 1,78 | 0,86 | 1,18 | 1,30 |
| Al ₂ O ₃ | 2,44 | 2,05 | 1,88 | 2,33 | 2,16 | 2,15 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,19 | 0,14 | 0,17 | 0,12 | 0,13 | 0,08 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,48 | 4,32 | 6,06 | 3,92 | 3,05 | 6,28 |
| FeO | 1,52 | 2,49 | 2,04 | 2,34 | 2,42 | 1,31 |
| MnO | 0,10 | 0,15 | 0,11 | 0,10 | 0,12 | 0,14 |
| MgO | 23,29 | 27,82 | 27,70 | 25,12 | 27,51 | 32,87 |
| CaO | 17,47 | 10,62 | 10,89 | 15,51 | 13,33 | 8,75 |
| Na ₂ O | 0,17 | 0,14 | 0,11 | 0,17 | 0,15 | 0,03 |
| K ₂ O | 0,87 | 0,35 | 0,22 | 0,64 | 0,59 | 0,31 |
| P ₂ O ₅ | 0,64 | 0,37 | 0,25 | 0,30 | 0,34 | 0,39 |
| LOI | 26,34 | 20,55 | 19,39 | 23,10 | 21,08 | 17,99 |
| Kimberlites with known diamond contents | | | | | | |
| SiO ₂ | 23,96 | 28,52 | 29,21 | 26,87 | 26,35 | N. d. |
| TiO ₂ | 0,45 | 0,99 | 1,82 | 0,89 | 1,25 | |
| Al ₂ O ₃ | 2,56 | 1,92 | 2,14 | 2,38 | 2,10 | |
| Cr ₂ O ₃ | 0,210 | 0,142 | 0,197 | 0,132 | 0,134 | |
| Fe ₂ O ₃ | 2,17 | 4,44 | 5,65 | 3,30 | 3,79 | |
| FeO | 2,03 | 2,50 | 2,38 | 3,02 | 3,18 | |
| MnO | 0,12 | 0,14 | 0,13 | 0,10 | 0,12 | |
| MgO | 25,65 | 27,72 | 28,68 | 27,32 | 28,30 | |

End of table 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| CaO | 15,14 | 11,95 | 9,67 | 13,07 | 13,31 | |
| Na ₂ O | 0,06 | 0,14 | 0,11 | 0,23 | 0,30 | |
| K ₂ O | 0,99 | 0,28 | 0,26 | 0,76 | 0,65 | N. d. |
| P ₂ O ₅ | 0,68 | 0,39 | 0,29 | 0,35 | 0,35 | |
| LOI | 26,34 | 21,41 | 18,95 | 21,71 | 20,16 | |
| A _{cut} | 4,02 | 0,53 | 0,45 | 1,16 | 0,63 | 0,59 |
| Pyrope*** | | | | | | |
| SiO ₂ | 41,37 | 41,51 | 41,42 | 41,94 | 41,45 | 42,33 |
| TiO ₂ | 0,43 | 0,50 | 0,49 | 0,28 | 0,32 | 0,46 |
| Al ₂ O ₃ | 18,40 | 18,31 | 18,84 | 19,19 | 17,91 | 19,70 |
| Cr ₂ O ₃ | 5,40 | 5,51 | 4,96 | 5,30 | 6,47 | 4,28 |
| FeO | 7,88 | 8,23 | 7,81 | 7,68 | 7,88 | 7,38 |
| MnO | 0,40 | 0,39 | 0,37 | 0,39 | – | 0,12 |
| MgO | 20,06 | 20,18 | 20,61 | 21,02 | 19,80 | 20,64 |
| CaO | 5,22 | 4,82 | 4,50 | 4,14 | 5,05 | 4,49 |
| Na ₂ O | 0,06 | 0,07 | 0,07 | 0,06 | 0,09 | 0,06 |
| K ₂ O | 0,03 | 0,01 | 0,02 | N. d. | N. d. | 0,01 |
| Picroilmenite*** | | | | | | |
| TiO ₂ | 49,13 | 49,09 | 49,57 | 48,77 | 47,30 | 49,28 |
| Al ₂ O ₃ | 0,56 | 0,33 | 0,43 | N. d. | N. d. | 0,48 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,84 | 2,61 | 1,77 | 1,18 | 0,93 | 2,32 |
| FeO | 38,68 | 37,06 | 37,80 | N. d. | N. d. | 35,64 |
| MnO | 0,26 | 0,32 | 0,29 | N. d. | N. d. | 0,30 |
| MgO | 10,03 | 9,86 | 9,92 | N. d. | N. d. | 11,09 |
| Number of analyses | | | | | | |
| Kimberlites | 329 | 1 101 | 542 | 1 013 | 820 | 353 |
| Kimberlites with diamond contents | 127 | 206 | 268 | 71 | 135 | N. d. |
| Cr ₂ O ₃ assays | 17 | 283 | 375 | 129 | 83 | 49 |
| FeO assays | 118 | 191 | 242 | 71 | 78 | 49 |
| Pyrope | 256 | 230 | 104 | 1 | 38 | 49 |
| Picroilmenite | 274 | 90 | 175 | 106 | 126 | 62 |

*ΣFe₂O₃; **N. d. – not determined; ***Analyses from V. Minin and I. Ashchepkov's collection.

Peridotitic garnets. The distribution of CaO and Cr₂O₃ contents in magnesium garnets of various peridotite types from xenoliths in kimberlites was formerly studied by V. Sobolev et al. [20, 21]. Two features of magnesium garnets are illustrated in fig. 1:

1) calcium content in garnets depends on that in host rocks. This regularity was found in peridotite xenoliths present in kimberlites. It agrees well with the regularities observed in all igneous rocks where the distributions between solid phases and melts have reached a steady state. Therefore, mineral composition variations follow variations in rock composition;

Table 2
Variation coefficients of the contents of oxides and diamond in diamond fields of East Siberia

| Components | Diamond fields and kimberlite pipes | | | |
|---|-------------------------------------|--------------|--------------------|-----|
| | Nakyn | | Mirnyi | |
| | Botuobinskaya | Nyurbinskaya | Internatsionalnaya | Mir |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Kimberlites | | | | |
| SiO ₂ | 22 | 35 | 17 | 13 |
| TiO ₂ | 39 | 56 | 39 | 36 |
| Al ₂ O ₃ | 46 | 72 | 46 | 38 |
| Cr ₂ O ₃ | 39 | 35 | 48 | 98 |
| Fe ₂ O ₃ | 34 | 48 | 47 | 35 |
| FeO | N. d. | N. d. | 34 | 27 |
| MnO | 16 | 28 | 37 | 25 |
| MgO | 28 | 34 | 15 | 14 |
| CaO | 43 | 56 | 52 | 42 |
| Na ₂ O | 122 | 414 | 102 | 210 |
| K ₂ O | 50 | 81 | 51 | 77 |
| P ₂ O ₅ | 32 | 75 | 38 | 48 |
| LOI | 24 | 37 | 18 | 17 |
| Kimberlites with known diamond contents | | | | |
| SiO ₂ | 20 | 35 | 82 | 11 |
| TiO ₂ | 40 | 87 | 108 | 34 |
| Al ₂ O ₃ | 29 | 72 | 20 | 28 |
| Cr ₂ O ₃ | 29 | 52 | 43 | 70 |
| Fe ₂ O ₃ | 14 | 48 | 41 | 30 |
| FeO | – | – | 35 | 37 |
| MnO | 18 | 29 | 24 | 13 |
| MgO | 28 | 34 | 54 | 32 |
| CaO | 46 | 56 | 15 | 33 |
| Na ₂ O | 125 | 413 | 120 | 201 |
| K ₂ O | 57 | 81 | 46 | 68 |
| P ₂ O ₅ | 32 | 76 | 40 | 49 |
| LOI | 24 | 32 | 19 | 16 |
| A _{cut} | 81 | 74 | 74 | 37 |
| Pyrope | | | | |
| SiO ₂ | 2 | 2 | 2 | 2 |
| TiO ₂ | 87 | 90 | 87 | 113 |
| Al ₂ O ₃ | 10 | 12 | 11 | 20 |
| Cr ₂ O ₃ | 47 | 62 | 53 | 51 |
| FeO | 15 | 13 | 14 | 16 |
| MnO | 17 | 17 | 15 | 25 |
| MgO | 7 | 6 | 10 | 19 |
| CaO | 27 | 21 | 41 | 35 |
| Na ₂ O | 83 | 100 | 115 | 79 |
| K ₂ O | 388 | 344 | 97 | – |

Continuation of table 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--------------------------------|-------|-------|-----|-----|
| Picroilmenite | | | | |
| TiO ₂ | | | 4 | 12 |
| Al ₂ O ₃ | | | 16 | 18 |
| Cr ₂ O ₃ | N. d. | N. d. | 178 | 161 |
| FeO | | | 9 | 14 |
| MnO | | | 23 | 28 |
| MgO | | | 15 | 28 |

| Components | Diamond fields and kimberlite pipes | | | | | |
|---|-------------------------------------|--------------|---------------|----------------|----------------|---------------|
| | Alakit–Markha | | | Daldyn | | Upper-Muna |
| | Aikhal | Yubilei-naya | Sytykan-skaya | Udachnaya-West | Udachnaya-East | Zapolyar-naya |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Kimberlites | | | | | | |
| SiO ₂ | 27 | 24 | 13 | 18 | 14 | 8 |
| TiO ₂ | 37 | 36 | 28 | 32 | 34 | 24 |
| Al ₂ O ₃ | 45 | 52 | 45 | 37 | 47 | 46 |
| Cr ₂ O ₃ | 44 | 64 | 36 | 54 | 23 | 68 |
| Fe ₂ O ₃ | 48 | 38 | 54 | 44 | 34 | 30 |
| FeO | 55 | 36 | 42 | 44 | 45 | 73 |
| MnO | 36 | 25 | 47 | 24 | 14 | 16 |
| MgO | 26 | 26 | 21 | 24 | 17 | 13 |
| CaO | 44 | 68 | 59 | 38 | 35 | 65 |
| Na ₂ O | 141 | 286 | 66 | 58 | 92 | 121 |
| K ₂ O | 68 | 94 | 98 | 68 | 61 | 170 |
| P ₂ O ₅ | 51 | 44 | 69 | 53 | 49 | 53 |
| LOI | 19 | 21 | 32 | 21 | 20 | 13 |
| Kimberlites with known diamond contents | | | | | | |
| SiO ₂ | 22 | 15 | 12 | 10 | 13 | N. d. |
| TiO ₂ | 33 | 33 | 30 | 36 | 29 | |
| Al ₂ O ₃ | 44 | 42 | 32 | 25 | 27 | |
| Cr ₂ O ₃ | 40 | 45 | 25 | 41 | 35 | |
| Fe ₂ O ₃ | 46 | 34 | 37 | 48 | 35 | |
| FeO | 20 | 33 | 35 | 39 | 37 | |
| MnO | 27 | 48 | 38 | 42 | 14 | |
| MgO | 14 | 25 | 20 | 13 | 20 | |
| CaO | 29 | 64 | 66 | 26 | 45 | |
| Na ₂ O | 183 | 161 | 41 | 37 | 130 | |
| K ₂ O | 56 | 44 | 86 | 61 | 55 | |
| P ₂ O ₅ | 39 | 36 | 70 | 28 | 27 | |
| LOI | 17 | 18 | 37 | 18 | 20 | |
| A _{сг/т} | 75 | 115 | 264 | 105 | 100 | |
| Pyrope | | | | | | |
| SiO ₂ | 2 | 2 | 1 | N. d. | 2 | 2 |
| TiO ₂ | 84 | 86 | 77 | | 90 | 79 |

End of table 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--------------------------------|-----|-----|----|-------|-------|-----|
| Al ₂ O ₃ | 13 | 12 | 8 | | 9 | 7 |
| Cr ₂ O ₃ | 52 | 59 | 52 | | 60 | 52 |
| FeO | 15 | 13 | 13 | | 14 | 15 |
| MnO | 18 | 20 | 15 | N. d. | 20 | 11 |
| MgO | 13 | 7 | 6 | | 10 | 5 |
| CaO | 41 | 31 | 28 | | 33 | 22 |
| Na ₂ O | 54 | 55 | 55 | | 54 | 53 |
| K ₂ O | 132 | 196 | 31 | | 154 | 236 |
| Picroilmenite | | | | | | |
| TiO ₂ | 08 | 6 | 6 | 5 | 9 | 8 |
| Al ₂ O ₃ | 21 | 64 | 42 | N. d. | N. d. | 50 |
| Cr ₂ O ₃ | 68 | 62 | 71 | 98 | 99 | 58 |
| FeO | 10 | 9 | 10 | N. d. | N. d. | 23 |
| MnO | 34 | 30 | 30 | N. d. | N. d. | 34 |
| MgO | 18 | 20 | 22 | N. d. | N. d. | 31 |

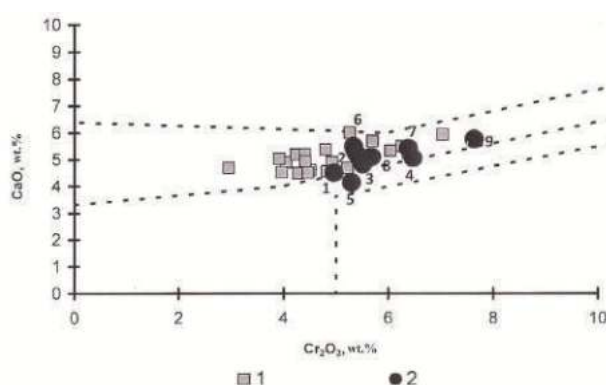


Fig. 1. Distribution of mean Cr₂O₃ and CaO (plot after [20, 21]) contents in magnesium garnets from the Yakutian kimberlite province:

1 – kimberlite pipes; 2 – kimberlite pipes with diamond deposits; pipes: 1 – Sytykanskaya, 2 – Aikhal, 3 – Yubileinaya, 4 – Udachnaya-East, 5 – Udachnaya-West, 6 – Internatsionalnaya, 7 – Botuobinskaya, 8 – Nyurbinskaya, 9 – Maiskaya.

2) variations in chromium content in magnesium garnets are a function of pressure. Garnets enriched in Cr crystallize at higher pressures (see also [15]).

The figurative points of mean compositions of garnets from kimberlite pipes form a linear regression series. More details of the structure of this series at CaO contents within 4,5–5,5 wt. % and Cr₂O₃ within 5,0–8,5 wt. % will be given below.

The correlation of CaO contents in garnets and garnet-hosting peridotites found by N. Sobolev is an important petrological observation. This regularity can be employed in the analysis of hypotheses concerning the formation of kimberlites and diamond.

Prior to the test, the main petrochemical trends in kimberlites within particular deposits, kimberlite fields, and the entire southern Yakutian kimberlite province should be outlined. These trends will then be used in comparing the compositions of garnets and kimberlites.

Typical kimberlite features. It is appropriate to use the petrochemical population model to describe variations in kimberlite composition [5, 7, 26]. Although this model has been described in our previous papers, it is pertinent to consider some of its features once more, because its parameters presented here rest on a much larger dataset.

In the population model, the multitude of kimberlite chemical compositions are divided into seven discrete groups, or populations, formed under similar conditions. A population is characterized by a uniform TiO_2 content. Populations with low titanium contents have high K_2O contents and vice versa. Diamond contents in kimberlite populations are inversely proportional to TiO_2 contents and directly proportional to K_2O (fig. 2).

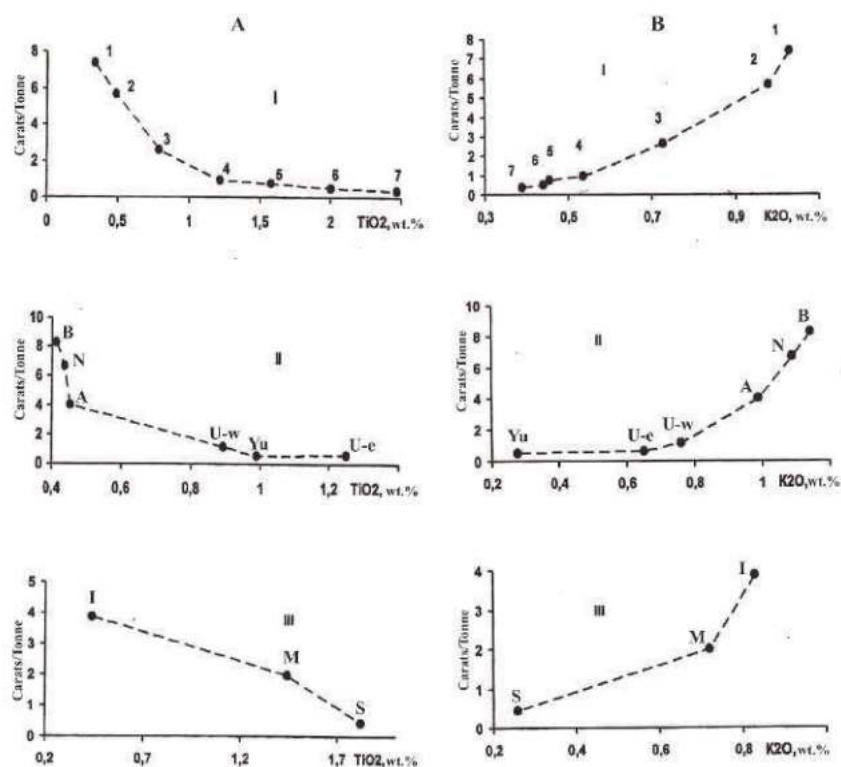


Fig. 2. Distribution of figurative points of mean contents of diamond and TiO_2 (A) and diamond and K_2O (B) in kimberlite:

I – in kimberlite populations (1, 2, 3 ... 7 – population number); II – in high-Ca kimberlite (pipes: B – Botuobinskaya, N – Nyurbinskaya, A – Aikhal, U-w – Udachnaya-West, U-e – Udachnaya-East, Yu – Yubileinaya); III – in low-Ca kimberlite (pipes: I – Internatsionalnaya, M – Mir, S – Sytykanskaya). Dashed are empirical regression lines.

Populations can be subdivided into second-order subunits (varieties) with regard to CaO/MgO ratios. Calcium oxide contents in the varieties are inversely proportional to MgO . With increasing CaO/MgO , diamond contents in the varieties increase at first and then decrease [5].

Petrochemical population models of particular geologic objects can be constructed according to table 3. We applied it to the set of chemical compositions of kimberlites from Yakutian

diamond fields to construct the corresponding model (table 4). Not all chemical analyses of the set are characterized by diamond contents. Therefore, the model described by table 4 should be supplemented with a model of kimberlite with known diamond content (table 5).

Table 3

Populational classification of the compositions of kimberlites from Yakutian diamond fields

| Step 1. Identification of populations. Typochemical indicator – TiO ₂ | | | | | | | |
|--|--------------------------------|---------------|-----------------------------------|---------------|--------------------------|---------------|--------------------------------|
| Population number | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Boundaries of TiO ₂ , wt. % | < 0,4 | 0,41– 0,60 | 0,61– 1,00 | 1,01– 1,40 | 1,41– 1,80 | 1,81– 2,20 | 2,21– 2,90 |
| Step 2. Identification of varieties. Typochemical indicator – CaO/MgO | | | | | | | |
| Name of population variety | Kimberlitic carbonatites (Kcb) | | Carbonatitic kimberlites (Ca-kmb) | | Kimberlites proper (Kmb) | | Magnesium kimberlites (Mg-Kmb) |
| Boundaries of CaO/MgO | > 8,20 to 1,76 | | 1,75 to 0,83 | | 0,82 to 0,34 | | < 0,33 |

Table 4

Mean compositions of kimberlite populations from Yakutian diamond fields ($n = 7\ 221$)

| Compo- nents | Populations | | | | | | |
|---------------------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| SiO ₂ | 29,88 | 29,59 | 29,41 | 27,37 | 27,41 | 29,44 | 29,44 |
| TiO ₂ | 0,38 | 0,48 | 0,87 | 1,18 | 1,32 | 2,01 | 2,58 |
| Al ₂ O ₃ | 3,56 | 3,51 | 2,72 | 2,04 | 2,12 | 1,96 | 1,98 |
| ΣFe ₂ O ₃ | 5,40 | 6,10 | 6,81 | 7,39 | 7,82 | 8,81 | 9,41 |
| MnO | 0,06 | 0,12 | 0,12 | 0,13 | 0,12 | 0,13 | 0,13 |
| MgO | 23,96 | 24,54 | 25,61 | 28,28 | 27,58 | 30,47 | 31,52 |
| CaO | 13,29 | 12,52 | 12,62 | 11,96 | 11,98 | 7,60 | 6,19 |
| Na ₂ O | 0,24 | 0,25 | 0,22 | 0,17 | 0,14 | 0,15 | 0,12 |
| K ₂ O | 1,08 | 0,92 | 0,66 | 0,48 | 0,46 | 0,43 | 0,40 |
| P ₂ O ₅ | 0,42 | 0,43 | 0,33 | 0,37 | 0,32 | 0,37 | 0,38 |
| LOI | 21,81 | 21,67 | 20,85 | 20,88 | 20,42 | 17,85 | 17,51 |
| <i>n</i> | 1 550 | 1 185 | 1 863 | 1 377 | 808 | 315 | 123 |

The population model is also applicable in the construction of petrochemical models of particular kimberlite bodies, fields, and a whole kimberlite province.

The petrochemical population model of the Yubileynaya pipe is shown in table 6 as an example.

It is apparent that the relative numbers of analyses vary from population to population. They increase by population 3 and decrease towards population 6. The populations represented by the greatest numbers of chemical analyses are designated as modal. In this case, these are populations 3 and 4. In other pipes, other pairs of neighbouring populations may be modal.

The relative age of a kimberlite population is deduced from the notion that the populations of diamondiferous kimberlites depleted in Ti and enriched in Ca (the least viscous) are the deepest and that they formed at initial steps of selective peridotite melting.

Table 5
 Mean compositions and diamond contents of kimberlite populations from Yakutian fields

| Compo- nents | Populations | | | | | | |
|---------------------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| SiO ₂ | 29,39 | 29,48 | 29,75 | 28,44 | 29,09 | 29,50 | 28,87 |
| TiO ₂ | 0,38 | 0,49 | 0,79 | 1,22 | 1,58 | 2,00 | 2,47 |
| Al ₂ O ₃ | 3,30 | 3,46 | 2,91 | 2,05 | 2,00 | 2,16 | 2,34 |
| ΣFe ₂ O ₃ | 5,01 | 5,82 | 6,73 | 7,49 | 8,48 | 8,71 | 9,08 |
| MnO | 0,12 | 0,13 | 0,10 | 0,13 | 0,12 | 0,14 | 0,12 |
| MgO | 25,79 | 25,43 | 25,46 | 27,77 | 29,49 | 29,52 | 29,68 |
| CaO | 14,22 | 13,06 | 12,39 | 11,56 | 9,40 | 8,53 | 7,76 |
| Na ₂ O | 0,14 | 0,10 | 0,17 | 0,24 | 0,23 | 0,17 | 0,12 |
| K ₂ O | 1,03 | 0,98 | 0,73 | 0,54 | 0,45 | 0,44 | 0,39 |
| P ₂ O ₅ | 0,39 | 0,53 | 0,45 | 0,38 | 0,34 | 0,35 | 0,46 |
| LOI | 22,50 | 22,50 | 21,22 | 22,31 | 22,05 | 22,47 | 23,61 |
| A, ct/t | 7,4 | 5,66 | 2,61 | 0,92 | 0,75 | 0,50 | 0,35 |
| n | 576 | 458 | 287 | 218 | 227 | 120 | 54 |

Table 6
 Petrochemical population model of kimberlites of the Yubileynaya pipe (n = 888)

| Compo- nents | Populations and their varieties | | | | | | | | |
|---------------------------------|---------------------------------|-------|------------|-------|------------|-------|------------|-------|------------|
| | 1 | 2 | | | | 3 | | | |
| | Mg- kmb | Kcb | Ca- kmb | Kmb | Mg- kmb | Kcb | Ca- kmb | Kmb | Mg- kmb |
| SiO ₂ | 31,80 | 18,08 | 22,50 | 28,23 | 33,24 | 17,62 | 24,19 | 27,82 | 30,90 |
| TiO ₂ | 0,24 | 0,52 | 0,50 | 0,55 | 0,54 | 0,81 | 0,84 | 0,85 | 0,82 |
| Al ₂ O ₃ | 2,71 | 2,38 | 3,04 | 2,14 | 2,32 | 2,05 | 2,21 | 1,82 | 1,73 |
| ΣFe ₂ O ₃ | 7,60 | 5,19 | 5,00 | 6,76 | 7,28 | 5,49 | 5,76 | 6,70 | 7,44 |
| MnO | 0,13 | 0,15 | 0,13 | 0,14 | 0,14 | 0,15 | 0,14 | 0,14 | 0,14 |
| MgO | 33,11 | 11,55 | 18,79 | 26,61 | 32,33 | 11,06 | 19,06 | 26,84 | 32,76 |
| CaO | 6,34 | 31,17 | 22,50 | 13,42 | 6,33 | 31,45 | 21,52 | 13,69 | 6,77 |
| Na ₂ O | 0,14 | 0,15 | 0,12 | 0,15 | 0,13 | 0,12 | 0,11 | 0,09 | 0,09 |
| K ₂ O | 0,41 | 0,28 | 0,52 | 0,36 | 0,31 | 0,33 | 0,44 | 0,30 | 0,28 |
| P ₂ O ₅ | 0,40 | 0,31 | 0,26 | 0,36 | 0,31 | 0,42 | 0,34 | 0,33 | 0,31 |
| CO ₂ | 4,74 | 24,31 | 17,75 | 9,74 | 4,78 | 23,83 | 17,23 | 9,88 | 5,12 |
| LOI | 12,47 | 5,60 | 8,10 | 11,45 | 12,38 | 6,79 | 8,11 | 11,45 | 13,15 |
| P* | 3,3 | 0,8 | 1,2 | 1,6 | 4,6 | 1,5 | 7,5 | 9,9 | 20,1 |

Low-titanium melts give way to high-Ti ones, most viscous, as magma formation zones rise in the lithosphere. Pipe formation ends with the intrusion of the kimberlites richest in Ti [26]. Examples are the population models of Udachnaya-West and Udachnaya-East. Population 3 is modal in the former, and 4, in the latter [5]. This implies that Udachnaya-East intruded later than Udachnaya-West.

According to our data [10], kimberlite fields are concentration regions of igneous bodies of a particular igneous kimberlite assemblage. Petrochemical population models of such an assemblage show the same petrochemical trends and succession of intrusion of kimberlite bodies varying in composition as in individual pipes. It is apparent from the example of the petrochemical model of the Mirny kimberlite field (table 7) that all kimberlite bodies of the field form a series where the titanium contents of modal populations increase.

End of table 6

| Compo- nents | Populations and their varieties | | | | | | | | Mean (<i>n</i> = = 888) |
|---------------------------------|---------------------------------|-------|------------|------------|-------|------------|-------|------------|--------------------------------|
| | 4 | | | 5 | | | 6 | | |
| | Ca- kmb | Kmb | Mg- kmb | Ca- kmb | Kmb | Mg- kmb | Kmb | Mg- kmb | |
| SiO ₂ | 23,70 | 28,03 | 29,44 | 23,87 | 28,33 | 30,09 | 27,88 | 30,71 | 28,55 |
| TiO ₂ | 1,18 | 1,18 | 1,21 | 1,47 | 1,50 | 1,54 | 1,97 | 1,94 | 1,01 |
| Al ₂ O ₃ | 2,16 | 1,78 | 1,61 | 2,29 | 1,99 | 1,76 | 2,12 | 1,65 | 1,89 |
| ΣFe ₂ O ₃ | 5,74 | 6,73 | 7,81 | 6,60 | 6,56 | 7,83 | 6,91 | 7,51 | 7,08 |
| MnO | 0,14 | 0,15 | 0,14 | 0,17 | 0,13 | 0,14 | 0,16 | 0,18 | 0,14 |
| MgO | 19,47 | 27,33 | 33,18 | 18,77 | 26,85 | 32,74 | 24,18 | 31,67 | 28,85 |
| CaO | 21,70 | 13,20 | 6,56 | 20,92 | 13,16 | 6,41 | 15,46 | 6,90 | 11,12 |
| Na ₂ O | 0,11 | 0,09 | 0,11 | 0,09 | 0,12 | 0,12 | 0,09 | 0,12 | 0,11 |
| K ₂ O | 0,41 | 0,33 | 0,28 | 0,37 | 0,38 | 0,30 | 0,56 | 0,38 | 0,32 |
| P ₂ O ₅ | 0,40 | 0,43 | 0,43 | 0,46 | 0,47 | 0,49 | 0,53 | 0,55 | 0,39 |
| CO ₂ | 16,95 | 9,39 | 4,85 | 15,66 | 8,84 | 4,50 | 10,53 | 5,42 | 8,32 |
| LOI | 9,01 | 11,17 | 14,49 | 9,48 | 11,95 | 14,02 | 9,58 | 12,30 | 12,94 |
| P* | 2,9 | 9,9 | 21,0 | 0,9 | 2,5 | 8,9 | 0,5 | 0,7 | |

*P – percentage of the total number of samples from the pipe.

Table 7

Prevalence of modal populations in kimberlite bodies of the Mirny field,
percent of the total number of analyses in the pipe

| Pipe | <i>n</i> * | Population | | | | | | |
|--------------------------|------------|------------|----|----|----|----|----|----|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| A-21 | 8 | – | – | – | – | – | – | 75 |
| Mir | 725 | – | – | – | – | 44 | 23 | – |
| Amakinskaya | 10 | – | – | – | – | 90 | – | – |
| Taezhnaya | 12 | – | – | – | 36 | 24 | – | – |
| 23th Congress of CPSU | 23 | – | 40 | 60 | – | – | – | – |
| Dachnaya | 15 | – | 61 | 53 | – | – | – | – |
| Sputnik | 12 | – | 46 | 46 | – | – | – | – |
| Internatsionalnaya | 400 | 61 | 31 | – | – | – | – | – |

**n* – number of analyses in the pipe.

The series present in the table indicates that rocks of the Internatsionalnaya pipe intruded first, and rocks of vein A-21, last. The position of the Mir pipe deserves special attention: Its high titanium content disagrees with the high diamond content (see table 1). This phenomenon can be explained by the fact that Mir rocks are extremely alkalic [26]. In our opinion, this fact reflects additional supply of alkalis to magma formation zones owing to mantle metasomatism or oceanic crust fragments.

Now consider the population models of kimberlite fields. The main populations of kimberlite fields can be recognized there: populations noted as modal in the greatest number of pipes within a field in question (table 8). It has been shown in [26] that particular pipes, kimberlite fields, and the entire southern Yakutian province show the same general petrologic trends. Magmatism starts with intrusions richest in diamond and calcium and poorest in titanium and evolves to low-diamond, high-Ti, and high-Mg melts.

Table 8

Prevalence (%) of modal kimberlite populations in kimberlite bodies of the Vilyui subprovince, Yakutian kimberlite province, $n = 6\ 954$ (percentage of the total number of analyses of kimberlites in the field)

| Fields | Populations | | | | | | |
|---------------|-------------|----|----|----|----|----|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Daldyn | – | – | – | – | 47 | 48 | – |
| Alakit–Markha | – | – | – | 55 | 41 | – | – |
| Mirny | – | 44 | 33 | – | – | – | – |
| Nakyn | 50 | 50 | – | – | – | – | – |

Thus, the variations in the contents of TiO_2 , K_2O , CaO , and diamond are the main factors of kimberlite composition variation. Just these components should be taken into account in the consideration of magnesium garnet and picroilmenite present in kimberlites.

Features of magnesium garnet and picroilmenite from kimberlite. The chart presented in [20] was refined on the base of mean composition of pyrope (1 491 analyses) and picroilmenite (986 analyses) from kimberlites with regard to the distribution of figurative points of diamond fields (see fig. 1). Figure 3 shows that three variation curves of mean pipe compositions from low-calcium to high-calcium ones can be drawn in the field of pyrope compositions within chromium content ranging from 4,5 to 8,0 % and calcium, from 4,0 to 6,0 %. Within these curves, the diamond contents in pipes increase with the contents of Cr_2O_3 and CaO in pyrope. Mean contents of K_2O increase in these directions. The highest-Ca curve covers pipes with highest diamond contents. The lowest-Ca curve covers figurative points of fields with lowest diamond contents. Thus, we see a correlation between diamond contents and compositions of pyropes in the host rocks.

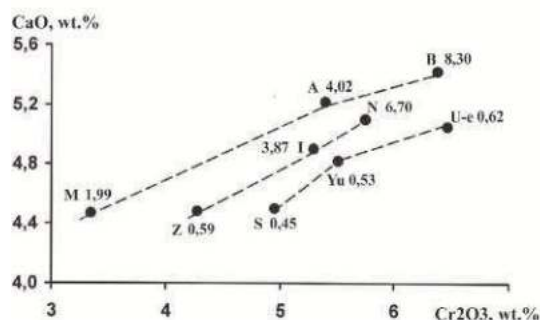


Fig. 3. Distribution of figurative points of mean Cr_2O_3 and CaO contents in pyrope presented in kimberlites of diamonds fields. Hereafter letters indicate pipes, as in fig. 2 (Z – Zapolyatnaya), and numerals, their mean diamond contents.

The content of CaO in kimberlite correlates with that in pyrope (fig. 4). Two positive regression curves can be drawn: for Ca-richer pyrope in diamond-richest kimberlites and for Ca-poorer pyrope in diamond-poorer high-titanium kimberlites.

With regard to the Cr_2O_3/CaO ratio and diamond content (fig. 5), low-Ti and diamondiferous pipes (Botuobinskaya, Nyurbinskaya, Aikhal, and Internatsionalnaya) differ markedly from low-diamond high-Ti ones (Udachnaya-West, Udachnaya-East, Yubileynaya, Sytykansskaya, and Zapolyarnaya).

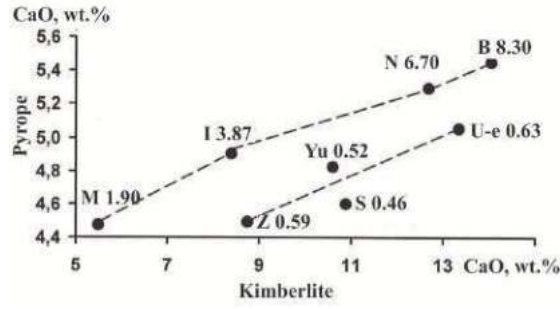


Fig. 4. Distribution of figurative points of mean CaO contents in kimberlite and pyrope present therein.

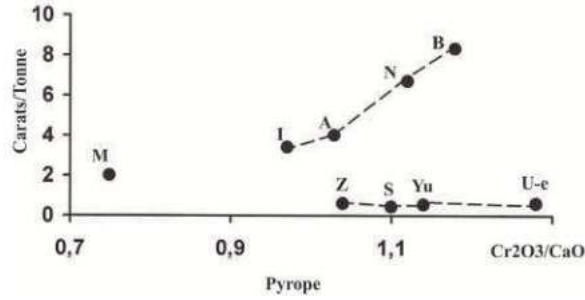


Fig. 5. Distribution of figurative points of Cr₂O₃/CaO ratios in pyrope and mean diamond contents in kimberlites from diamond pipes.

A correlation between titanium contents in rocks and in pyrope is also noted (fig. 6). Pyropes from low-Ti and high-diamond kimberlites have lower titanium contents than kimberlites with higher contents of Ti and lower contents of diamond. The more titanium is present in kimberlites of diamond fields, the more is present in the pyrope of the rock.

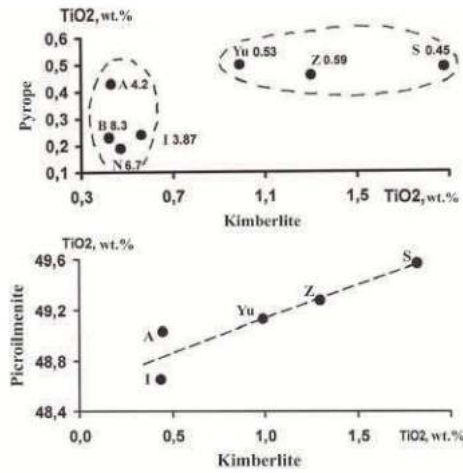


Fig. 5. Ratios of mean TiO₂ contents in kimberlites and accessory kimberlite minerals (pyrope and picroilmenite).

The relationship of titanium contents in kimberlite and picroilmenite follows the same trend (see fig. 6). Kimberlites richer in Ti contain picroilmenite also richer in Ti.

The comparison of mean kimberlite compositions in the pipes under study with the compositions of pyrope and picroilmenite hosted there shows that:

- contents of CaO and Cr₂O₃ in pyrope from kimberlite correlate with diamond content in the kimberlite;
- contents of CaO and Cr₂O₃ in pyrope correlate with K₂O content in the kimberlite;
- contents of CaO in pyrope correlate with CaO in kimberlite and its diamond content;
- the set of pipes with low-diamond kimberlite is clearly separated from diamond-rich pipes in Cr₂O₃/CaO ratio;
- low-titanium garnet (TiO₂ < 0,45) is common in pipes with low-titanium kimberlite (TiO₂ < 0,47);
- high-titanium garnet (TiO₂ ≅ 0,50) is characteristic of pipes with high-titanium kimberlite (TiO₂ > 1,0);
- pipes Udachnaya-West, Udachnaya-East, Yubileinaya, Sytykanskaya, and Zapolyarnaya show a direct proportionality between TiO₂ contents in kimberlite and picroilmenite.

These results prove that the compositions of pyrope and picroilmenite in kimberlites correlate with the main petrochemical trends in kimberlites.

Thus, the magmatic hypothesis of the formation of diamond and kimberlite is quite probable.

We now move on to a discussion of the material.

1. Regularities deduced from investigation of general collections are often tested by conclusions from several analyses of kimberlite body fragments. The inconsistency between conclusions from general collections and those from local ones is sometimes interpreted as a proof of incorrectness of the general conclusions. Consider an example of inconsistency between conclusions on the base of the general collection of Yakutian kimberlite analyses and a local collection from a single pipe. The example is the correlation between the composition of magnesium red garnets and the compositions of host kimberlites obtained from small sets of rocks and minerals from the Botuobinskaya pipe. The kimberlites belong to the first three populations, of which 1 and 2 are modal [11]. A total of 130 red garnet grains were obtained from 14 kimberlite samples taken from the studied part of the pipe and characterized by chemical analyses. The compositions of kimberlites and garnets are distributed over population varieties of Botuobinskaya (table 9). The results demonstrate linear regression correlations between the contents of Cr₂O₃ in garnets and diamond contents in the rocks and between CaO contents in garnets and in kimberlites (figs. 7, 8).

The particular case of the Botuobinskaya pipe confirms the correctness of conclusions as to the correlation between kimberlite and pyrope compositions based on general collections of kimberlite and pyrope analyses.

Inconsistencies between general and particular conclusions may result from postmagmatic kimberlite alteration [1, 3, 5, 11, 13]. It includes the replacement of olivine and phlogopite by an association of hydrous minerals synchronous with the accumulation of silica minerals. With regard to the degree of postmagmatic alteration, rocks can be divided into unaltered, dolomitized, quartz-containing, and quartzose. The general trends in the alteration of kimberlite composition during serpentinization and subsequent alteration involve decrease in MgO content and increase in SiO₂ content (table 10).

Table 9
Mean compositions of kimberlites from the Botuobinskaya pipe and red garnets present therein

| Compo- nents | Populations and varieties | | | | | | |
|---------------------------------|---------------------------|--------|----------|--------|-------|--------|----------|
| | 1-Kcb | | 1-Ca-kmb | | 1-Kmb | | 1-Mg-kmb |
| | Kmb | Garnet | Kmb | Garnet | Kmb | Garnet | Kmb |
| SiO ₂ | 16,61 | 40,68 | 25,42 | 41,11 | 30,99 | 41,38 | 32,61 |
| Cr ₂ O ₃ | – | 6,48 | 0,047 | 6,09 | 0,065 | 3,81 | 0,066 |
| CaO | 26,84 | 6,04 | 18,39 | 5,33 | 13,46 | 4,84 | 9,39 |
| MgO | 12,02 | 18,38 | 20,22 | 19,60 | 23,02 | 19,91 | 29,00 |
| ΣFe ₂ O ₃ | 2,61 | 8,36 | 3,52 | 7,41 | 4,77 | 8,00 | 5,80 |
| Al ₂ O ₃ | 3,61 | 17,59 | 3,73 | 18,46 | 3,85 | 20,16 | 3,32 |
| TiO ₂ | 0,28 | 0,28 | 0,34 | 0,20 | 0,38 | 0,22 | 0,33 |
| K ₂ O | 1,81 | 0,01 | 1,51 | 0,01 | 1,49 | 0,00 | 1,07 |
| MnO | 0,12 | 0,41 | 0,12 | 0,37 | 0,12 | 0,34 | 0,13 |
| A, ct/t | N. d. | N. d. | 21,1 | N. d. | 8,3 | N. d. | 10,2 |
| <i>n</i> | 1 | 16 | 3 | 14 | 4 | 46 | 3 |

| Compo- nents | Populations and varieties | | | | | | |
|---------------------------------|---------------------------|-------|--------|----------|--------|-------|--------|
| | 1-Mg-kmb | 2-Kmb | | 2-Mg-kmb | | 3-Kmb | |
| | Garnet | Kmb | Garnet | Kmb | Garnet | Kmb | Garnet |
| SiO ₂ | 41,33 | 32,55 | 41,24 | 31,94 | 41,15 | 29,21 | 40,75 |
| Cr ₂ O ₃ | 4,14 | 0,080 | 5,77 | 0,095 | 6,57 | 0,147 | 8,30 |
| CaO | 4,85 | 10,40 | 5,32 | 9,60 | 4,91 | 12,69 | 5,16 |
| MgO | 19,48 | 26,71 | 19,32 | 29,41 | 19,75 | 25,91 | 19,74 |
| ΣFe ₂ O ₃ | 8,38 | 6,00 | 8,04 | 6,64 | 7,60 | 7,42 | 7,33 |
| Al ₂ O ₃ | 19,69 | 3,55 | 18,55 | 3,64 | 18,08 | 2,83 | 16,52 |
| TiO ₂ | 0,22 | 0,44 | 0,27 | 0,51 | 0,17 | 0,76 | 0,24 |
| K ₂ O | 0,00 | 1,97 | 0,00 | 1,11 | 0,00 | 1,29 | 0,00 |
| MnO | 0,41 | 0,13 | 0,42 | 0,1, | 0,39 | 0,12 | 0,39 |
| A, ct/t | N. d. | 15,8 | N. d. | 22,4 | N. d. | N. d. | |
| <i>n</i> | 25 | 1 | 3 | 2 | 21 | 1 | 4 |

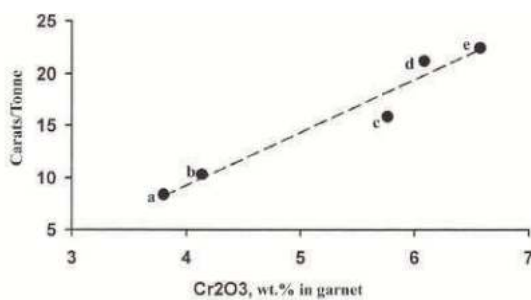


Fig. 7. Figurative points of mean Cr₂O₃ contents in garnet and diamond contents (ct/t) in varieties of kimberlite populations (see table 9) in the Botuobinskaya pipe. Letters indicate population number and varieties: a – 1-kmb; b – 1-Mg-kmb; c – 2-kmb; d – 1-Ca-kmb; e – 2-Mg-kmb.

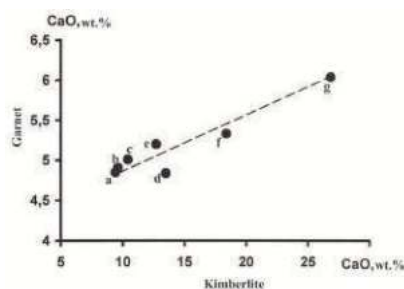


Fig. 8. Figurative points of mean CaO contents in kimberlites of the Botuobinskaya pipe and garnets present therein. Letters indicate population number and varieties: a – 1-Mg-kmb; b – 2-Mg-kmb; c – 2-kmb; d – 1-Mg-kmb; e – 1-kmb; f – 1-Ca-kmb; g – 1-kcb.

Table 10
 Mean compositions of variously altered kimberlite in diamond deposits of the Nakyn,
 Mirny, Alakit–Markha, and Daldyn fields, Vilyui subprovince

| Compo- nents | Kimberlite type | | | | | | | |
|---------------------------------|--------------------------|-------|--------------------------|-------|----------------------------------|-------|------------------------|-------|
| | Unaltered (n = 2 205) | | Dolomitized (n = 422) | | Quartz-containing (n = 3 611) | | Quartzose (n = 716) | |
| | x* | v | x | v | x | v | x | v |
| SiO ₂ | 26,24 | 15,7 | 20,92 | 30,5 | 29,39 | 14,3 | 41,33 | 26,3 |
| TiO ₂ | 0,92 | 51,2 | 0,79 | 64,9 | 0,85 | 64,7 | 0,84 | 61,7 |
| Al ₂ O ₃ | 2,25 | 36,2 | 2,41 | 46,6 | 2,82 | 38,4 | 5,84 | 82,4 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,146 | 42,6 | 0,137 | 51,2 | 0,151 | 29,7 | 0,095 | 58,3 |
| ΣFe ₂ O ₃ | 6,48 | 32,7 | 5,78 | 42,8 | 6,43 | 29,9 | 7,65 | 56,9 |
| MnO | 0,12 | 38,2 | 0,14 | 175,2 | 0,12 | 37,1 | 0,13 | 32,3 |
| MgO | 27,34 | 19,3 | 26,18 | 28,3 | 25,67 | 21,0 | 17,51 | 45,7 |
| CaO | 12,54 | 52,6 | 15,74 | 53,1 | 12,60 | 48,3 | 8,75 | 83,5 |
| Na ₂ O | 0,32 | 205,8 | 0,35 | 251,2 | 0,38 | 151,0 | 0,39 | 194,8 |
| K ₂ O | 0,67 | 73,1 | 0,97 | 66,4 | 0,49 | 93,4 | 1,02 | 99,8 |
| P ₂ O ₅ | 0,39 | 50,6 | 0,48 | 52,7 | 0,35 | 57,4 | 0,33 | 59,4 |
| LOI | 22,71 | 22,2 | 26,13 | 30,0 | 22,69 | 28,9 | 16,54 | 42,8 |

*Statistical parameters: x – mean contents of elements; v – variation coefficients.

Quartzose kimberlites have experienced the deepest alteration. Altered rocks constitute two thirds of the investigated collection, and the most altered quartzose kimberlites, 10 %. In addition, note that the contents of heavy and light rare earth elements decrease dramatically in altered rocks of the Aikhal and Internatsionalnaya pipes.

Thus, we admit that part of quartz-containing and all quartzose kimberlites may be unsuitable for the test of the magmatic hypothesis.

2. Xenoliths in kimberlites. It is often stated that xenoliths in kimberlites so profoundly change their initial composition that it cannot be reconstructed. Our opinion is different. Our arguments are as follows: Xenoliths in kimberlites are mantle xenoliths, xenoliths of host rocks, and kimberlites of previous intrusion phases. Features of the distribution of mantle xenoliths and their compositions are comprehensively described in [8, 24]. Comparison of the data on particular pipes reported in these papers with petrochemical population models of kimberlites from the same pipes [26] demonstrates [28] that the relative contents of high-potassium (K₂O > 1,2 %) kimberlites from various pipes correlate with the relative contents of pyroxenite xenoliths in the same pipes, and the Na₂O/(Na₂O + K₂O) ratio correlates with the relative contents of eclogite xenoliths. The distribution of kimberlites relatively richer in Ca correlates with the distribution of cataclastic lherzolite xenoliths richer in Mg, and, inversely, kimberlites richer in Mg are associated with the distribution of equigranular lherzolite xenoliths richer in Ca. The association between the compositions of kimberlites and xenoliths therein is obvious; thus, xenoliths cannot be regarded as exotic for kimberlites. Mantle xenoliths are restites of the matter from which the kimberlites have melted out. Xenolith compositions correlate with the compositions of the host kimberlites. Kimberlites rich in calcite more often contain xenoliths with the highest content of olivine, and kimberlites with medium or low calcite, xenoliths with less olivine [28].

Xenoliths of host rocks are confined mainly to tops of kimberlite bodies, where they participate in the formation of breccia-like rocks. It has been shown by the example of the Aikhal,

Udachnaya-West, and Udachnaya-East pipes [27] that the amount of kimberlite breccias decreases significantly in subsequent intrusion phases.

Host rock xenoliths getting to the melt simultaneously reduce its alkalinity and temperature; therefore, melt crystallization in the melt + xenolith system starts earlier than the crystallization of the melt without xenoliths.

The effective viscosity in the melt + crystal + xenolith system increases dramatically. When the concentration of the crystalline phase exceeds 30 % v/v, the fluidity point is reached. Fast rise, characteristic of kimberlite magmas, causes melt discontinuity and formation of kimberlite breccias.

The formation of kimberlite breccias favors metastable preservation of diamond. This fact explains the frequently noted diamond content decrease with depth [2].

Inclusions of host rocks and fragments of kimberlite belonging to previous intrusion phases do not influence the content of host kimberlite if they are withdrawn in the preparation of sample weights [11].

3. No influence of host rocks on kimberlite melt compositions has been noted. However, significant influx of components from host rocks to kimberlite melts, which makes kimberlite composition unstable, is sometimes stated, e. g., in [26]. The stability of kimberlite compositions in the Yakutian province can be checked by comparison with rocks of other igneous associations [14]. We compared the variation coefficients of mean compositions (obtained in our study as $v = (s \times 100)/x$, where s is the standard deviation from the mean and x is the mean content of a component in the group of analyses) in the aforementioned igneous rock associations with the variation coefficients of mean compositions in kimberlites not altered by secondary processes (fig. 9). The comparison showed that they were within the distributions of variation coefficients for all oxides in igneous associations. Thus, kimberlites show the same variation in the contents of major oxides as rocks of other igneous associations. The elevated SiO_2 contents in some samples undergoing secondary alteration are considered above.

4. Absolute age of inclusions in diamonds. D. Pearson described Re-Os radiometric ages of four single inclusions in diamonds from kimberlites of the Udachnaya pipe and found that in one of the samples the diamond bordering inclusions had been degraded and replaced by younger diamonds [16]. Dating of such a diamond was impossible. D. Pearson noted that Sm-Nd radiometric assays were complicated by the fact that they demanded significant amounts of diamond grains.

According to our data, Sm-Nd isotope dating should take into account the effect of secondary processes (fig. 10).

It is likely that other isotope systems are affected by secondary processes as well, because in our study about two thirds of over 7 000 samples characterized by chemical analyses have experienced secondary alteration. It is pertinent to remind the fact of diamond dissolution and recrystallization during postmagmatic kimberlite alteration [11]. It casts doubt upon absolute radiometric ages of diamonds. In addition, recent studies point to coordinated ages of diamonds and host kimberlites [12, 19, 22, 23, 25].

There are other sides of the problem of absolute diamond ages:

1) according to data reported in [17], nitrogen aggregates in diamonds of the Udachnaya pipe show properties that indicate that the temperature in the lithospheric mantle remained within 1 100–1 200 °C for a time span comparable with diamond age. Thus, mantle xenoliths in kimberlites seem to be unaltered remains of the magma-generating matter;

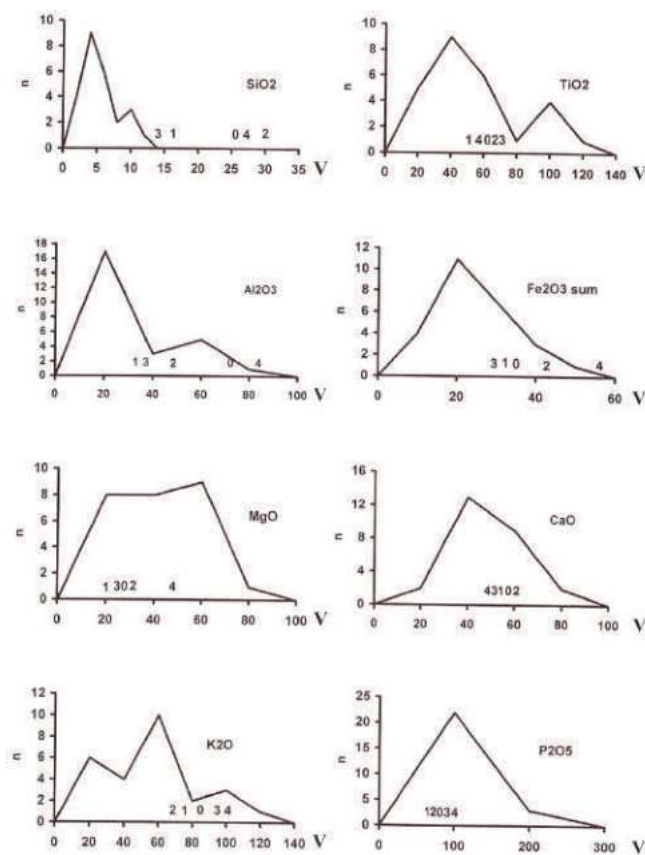


Fig. 9. Distribution of variation coefficients of major oxides in rocks of various igneous associations.

Numerals indicate locations of variation coefficients of major oxides in kimberlites altered to different extents:

0 – the entire set of kimberlite analyses; 1 – unaltered; 2 – dolomitized; 3 – quartz-containing; 4 – quartzose.

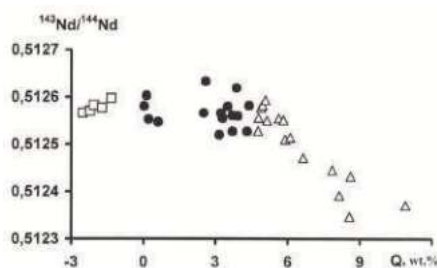


Fig. 10. Figurative points of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios in kimberlites from pipes Botuobinskaya, Nyurbinskaya, Internatsionalnaya, Aikhal, Poiskovaya, Udachnaya-West, Udachnaya-East, and Komsomolskaya differing in secondary quartz content. The diagram is constructed on the base of isotope analyses both reported in [12, 22] and out own. Rocks: \square – dolomitized; \bullet – unaltered; Δ – quartz-containing.

2) other data indicate that the formation of De Beers diamonds was stepwise rather than continuous [4]. The first of the steps recognized there was marked by profound depletion of mantle peridotites. In this case, kimberlite formation agrees with our model, in which xenoliths are restites of variously depleted mantle matter.

Thus, there are no uncontested objections to our results.

Our study demonstrates that the mean compositions of garnet and microilmenites in kimberlites closely correlate with the chemical compositions of the kimberlites and diamond contents. It is concluded that major and accessory minerals in kimberlites are comagmatic with the diamonds present in the kimberlites.

REFERENCES

1. Behavior of major and rare-earth elements during the postmagmatic alteration of kimberlites / V. B. Vasilenko, L. G. Kuznetsova, V. A. Minin, A. V. Tolstov // *Russ. Geol. Geophys.* – 2012. – N 1. – P. 62–76.
2. Brakhvogel F. F. Geologic aspects of kimberlite magmatism in the northeastern Siberian Craton / F. F. Brakhvogel. – Yakutsk : Yakutian Branch of the USSR Academy of Sciences, 1984 (in Russian).
3. Chemical composition and diamond potential of kimberlites having experienced secondary alteration: Nyurbinskaya pipe, East Siberia / V. B. Vasilenko, A. V. Tolstov, L. G. Kuznetsova, V. A. Minin // *Geochem. Intern.* – 2009. – Vol. 47. – P. 1075–1082.
4. Diamond genesis, seismic structure and evolution of the Kaapsvaal-Zimbabwe Craton / S. B. Shirey, J. W. Harris, S. H. Richardson [et al.] // *Science.* – 2002. – Vol. 297, N 6. – P. 1683–1686.
5. Diamond potential estimation based on kimberlite major element chemistry / V. B. Vasilenko, N. N. Zinchuk, V. O. Krasavchikov [et al.] // *J. Geochem. Explor.* – 2002. – Vol. 76. – P. 93–112.
6. Diamonds and their mineral inclusions, and what they tell us: a detailed “pull-apart” of a diamondiferous eclogite / L. A. Taylor, R. A. Keller, G. A. Snyder [et al.] // *Intern. Geol. Rev.* – 2000. – Vol. 1. – P. 959–983.
7. Evaluating the diamondiferous potential of unaltered kimberlites by the population models of their composition / V. B. Vasilenko, L. G. Kuznetsova, A. V. Tolstov, V. A. Minin // *Geochem. Intern.* – 2012. – Vol. 50. – P. 988–1006.
8. Kimberlite petrochemistry / [Eds.: A. D. Khar'kiv, V. V. Zuenko, N. N. Zinchuk, V. A. Ukhanov, M. M. Bogatykh]. – M. : Nedra, 1991 (in Russian).
9. Krivonos V. F. Relative and absolute ages of kimberlites / V. F. Krivonos // *Otechestvennaya geologiya.* – 1997. – N 1. – P. 41–51 (in Russian).
10. Mean compositions of kimberlite bodies in the Vilyui subprovince, Yakutia, form a base for identification of kimberlite rock associations / V. B. Vasilenko, N. N. Zinchuk, L. G. Kuznetsova [et al.] // *Vestnik VGU.* – 2006. – N 2. – P. 126–140.
11. Normative quartz as an indicator of the mass transfer intensity during the postmagmatic alteration of the Botuobinskaya pipe kimberlites (Yakutia) / V. B. Vasilenko, A. V. Tolstov, V. A. Minin [et al.] // *Russ. Geol. Geophys.* – 2008. – N 12. – P. 894–907.
12. Paleozoic U-Pb age of rutile inclusions in diamonds of the V–VII variety from placers of the Northeast Siberian Platform / V. P. Afanasyev, A. M. Agashev, Y. Orihashi [et al.] // *Dokl. Earth Sciences.* – 2009. – Vol. 428, N 7. – P. 1151–1155.

13. Petrochemical evaluation of the diamond potentials of Yakutian kimberlite fields / V. B. Vasilenko, A. V. Tolstov, L. G. Kuznetsova, V. A. Minin // *Geochem. Intern.* – 2010. – Vol. 48. – P. 366–376.
14. Petrochemistry of igneous associations. A reference book / D. M. Orlov, G. N. Lipner, M. P. Orlova, L. V. Smelova. – L. : Nedra, 1991 (in Russian).
15. Pyrope-knorringite garnets in the Earth's mantle: experiments in the MgO-Al₂O₃-SiO₂-Cr₂O₃ system / A. M. Doroshev, G. P. Brey, A. V. Gurnis [et al.] // *Russ. Geol. Geophys.* – 1997. – Vol. 38. – P. 559–586.
16. Re-Os isotope measurements of single sulfide inclusions in a Siberian diamond and its nitrogen aggregation systematics / D. G. Pearson, S. B. Shirey, G. P. Bulanova [et al.] // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1999. – Vol. 63, N 5. – P. 703–711.
17. Richardson S. H. Antiquity of peridotitic diamonds from the Siberia craton / S. H. Richardson, J. W. Harris // *Earth Planet. Sci. Letters.* – 1997. – N 151. – P. 271–277.
18. Richardson S. H. Three generations of diamonds from old continental mantle / S. H. Richardson, J. W. Harris, J. J. Gurney // *Nature.* – 1993. – Vol. 365, N 6452. – P. 256–258.
19. Shimizu N. Young peridotitic diamonds from the Mir kimberlite pipe / N. Shimizu, N. V. Sobolev // *Nature.* – 1995. – Vol. 375, N 1. – P. 394–397.
20. Significance of chromium in garnets from kimberlites / N. V. Sobolev, N. P. Pokhilenko, Yu. G. Lavrentiev, L. V. Usova // *Problems of the petrology of the Earth's crust and the upper mantle* / [Ed.: V. A. Kuznetsov]. – Novosibirsk : Nauka, 1978. – P. 145–168 (in Russian).
21. Sobolev N. V. Deep-seated inclusions in kimberlites and the problem of the composition of the upper mantle / N. V. Sobolev. – Novosibirsk : Nauka, 1974 (in Russian).
22. Sobolev N. V. Syngenetic phlogopite inclusions in kimberlite-hosted diamonds: implications for role of volatiles in diamond formation / N. V. Sobolev, A. M. Logvinova, E. S. Efimova // *Russ. Geol. Geophys.* – 2009. – Vol. 50. – P. 1234–1248.
23. Sources, geodynamic setting of formation, and diamond-bearing potential of kimberlites from the northern margin of the Russian Plate: A Sr-Nd isotopic and ICP-MS geochemical study / O. A. Bogatkov, V. A. Kononova, V. A. Pervov, D. Z. Zhuravlev // *Petrology.* – 2001. – Vol. 9. – P. 191–203.
24. Spetsius Z. V. Composition of the continental upper mantle and lower crust beneath the Siberian Craton / Z. V. Spetsius, V. P. Serenko. – M. : Nauka, 1990 (in Russian).
25. Variations in chemical and isotopic compositions of the Yakutian kimberlites and their causes / O. A. Bogatkov, V. A. Kononova, Yu. Yu. Golubeva [et al.] // *Geochem. Intern.* – 2004. – Vol. 42. – P. 799–821.
26. Vasilenko V. B. Petrochemical models of diamond fields in Yakutia / V. B. Vasilenko, N. N. Zinchuk, L. G. Kuznetsova. – Novosibirsk : Nauka, 1997 (in Russian).
27. Vasilenko V. B. Autoliths kimberlites as products of the viscous differentiation of kimberlite melts in diatremes / V. B. Vasilenko, N. N. Zinchuk, L. G. Kuznetsova // *Petrology.* – 2000. – Vol. 8. – P. 495–504.
28. Vasilenko V. B. On the correlation between the compositions of mantle inclusions and petrochemical varieties of kimberlites in Yakutian diatremes / V. B. Vasilenko, N. N. Zinchuk, L. G. Kuznetsova // *Petrology.* – 2001. – Vol. 9. – P. 179–189.

*Стаття: надійшла до редакції 28.08.2014
прийнята до друку 24.09.2014*

ПРО ПОХОДЖЕННЯ КІМБЕРЛІТІВ І НАЯВНИХ У НИХ АЛМАЗІВ

В. Василенко, Л. Кузнєцова, А. Толстов, В. Мінін

*ФДБУН "Інститут геології і мінералогії ім. В. С. Соболева СВ РАН",
просп. акад. Коптюга, 3, 630090 м. Новосибірськ, РФ
E-mail: vasilenko@igm.nsc.ru; tols61@mail.ru; minin@igm.nsc.ru*

Зроблено висновок про комагматичність у кимберлітах піропів, алмазів і породоутворювальних мінералів, які визначають валовий хімічний склад порід. Для дослідження використано дані з алмазних родовищ Якутії (кимберлітові трубки Ботуобінська, Нюрбінська, Інтернаціональна, Мир, Айхал, Ювілейна, Удачна-західна, Удачна-східна, Заполярна). Сукупна база даних хімічного складу порід містить понад 7 000 аналізів, з яких 1 976 супроводжуються даними з алмазоносності порід і 1 529 – нейтронно-активаційними визначеннями хрому. Сукупна база даних хімічного складу піропу містить 1 491 мікрозондовий аналіз. Склад пікроільменіту характеризувано 986 мікрозондовими аналізами. Проаналізовано літературні дані щодо розбіжності віку кимберлітів і включень в алмазах. Уперше доведено, що під час гідротермально-метасоматичних змін кимберлітів змінюються співвідношення ізотопів неодиму, що ставить під сумнів відповідні визначення віку. Для обґрунтування зроблених висновків наведено оригінальні дані стосовно порівняння коефіцієнтів варіації породоутворювальних оксидів у 25 вулканоплутонічних формаціях з коефіцієнтами варіації порід кимберлітової формації, які по-різному змінені вторинними процесами.

Ключові слова: алмаз, включення, кимберліт, хімічний склад, алмазоносність, піроп, кореляція, комагматичність.

О ПРОИСХОЖДЕНИИ КИМБЕРЛИТОВ И СОДЕРЖАЩИХСЯ В НИХ АЛМАЗОВ

В. Василенко, Л. Кузнєцова, А. Толстов, В. Минин

*Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН,
просп. акад. Коптюга, 3, 630090 г. Новосибирск, РФ
E-mail: vasilenko@igm.nsc.ru; tols61@mail.ru; minin@igm.nsc.ru*

Сделано вывод о комагматичности в кимберлитах пиропов, алмазов и породообразующих минералов, которые определяют валовой химический состав пород. Для исследования использовано данные по алмазным месторождениям Якутии (кимберлитовые трубки Ботуобинская, Нюрбинская, Интернациональная, Мир, Айхал, Юбилейная, Сытыканская, Удачная-западная, Удачная-восточная, Заполярная). Совокупная база данных химического состава пород содержит более 7 000 анализов, из которых 1 976 сопровождаются данными по алмазоносности пород и 1 529 – нейтронно-активационными определениями хрома. Совокупная база данных химического состава пироба содержит 1 491 микронзондовый анализ. Состав пикроильменита охарактеризован 986 микронзондовыми анализами. Рассмотрены литературные данные о несовпадении возраста кимберлитов и включений в алмазах. Впер-

вые показано, что при гидротермально-метасоматических изменениях кимберлитов изменяются соотношения изотопов неодима, а это ставит под сомнение соответствующие возрастные оценки. Для обоснования достоверности сделанных выводов приведены оригинальные данные по сравнению коэффициентов вариации породообразующих оксидов в 25 вулcano-плутонических формациях с коэффициентами вариации пород кимберлитовой формации, в разной степени измененных вторичными процессами.

Ключевые слова: алмаз, включение, кимберлит, химический состав, алмазность, пироп, корреляция, комагматичность.

УДК 551.311.231:553.08

МІНЕРАЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ДАВНІХ КІР ЗВІТРЮВАННЯ У ЗВ'ЯЗКУ З АЛМАЗОРОЗШУКОВИМИ РОБОТАМИ

М. Зінчук

*Західноякутський науковий центр Академії наук РС(Я),
вул. Леніна, 4/1, 678170 м. Мирний, РФ
E-mail: nnzinchuk@rambler.ru*

Комплексні дослідження верхньодевонських–нижньокам'яновугільних і середньо-верхньотриасових кір звітрювання на різних породах (теригенно-карбонатні, долерити, туфи, туфогенні утворення, кімберліти) засвідчили, що за умов теплого й вологого клімату утворилися відповідні формації кір звітрювання. Під час короутворення складний багатокомпонентний склад вихідних порід зумовив уповільнене перетворення первинного матеріалу, унаслідок чого формування кір звітрювання здебільшого припинилось на початкових стадіях. Розвиток неповних профілів звітрювання зумовлений, передусім, слабким винесенням з первинних мінералів двовалентних катіонів. Новоутворені фази є діоктаедричними й нерідко зберігають змішаний склад структурних катіонів. Виявлені типоморфні відмінності у складі кожного типу кори звітрювання можна успішно використовувати для вдосконалення методики розшукових робіт на алмази.

Ключові слова: кора звітрювання, теригенно-карбонатні породи, долерити, туфи, туфогенні утворення, кімберліти, розшукові роботи, алмаз.

На давніх платформах світу в алмазоперспективних районах значно поширені давні кори звітрювання (КЗ) на різних породах [1, 5–8, 10, 13, 15, 17], а також відклади, збагачені продуктами їхнього розмивання й перевідкладення за різних фаціальних умов [2, 9–12]. Інтенсивність звітрювання звичайно збільшується з підвищенням температури та збільшенням кількості опадів [15–17]. Важливе значення має також гумусова речовина, якій притаманні кислотні властивості. Потужність КЗ багато в чому залежить від глибини залягання ґрунтових вод. Найпотужніша КЗ формується на вододілах, тоді як інтенсивна денудація елювіальних продуктів відбувається вздовж ерозійної мережі, а на плоских вододілах фіксують мінімальне розмивання за найінтенсивнішого дренажування. Елювіальні продукти зберігаються від розмивання тільки в разі збігу сприятливих чинників і, головню, у заглибленнях давнього рельєфу й тектонічно опущених блоках.

Найдетальніше в алмазоносних регіонах КЗ вивчено в Малоботуобінському, Далдино-Алакитському та Середньомархінському районах Сибірської платформи, де сприятливі палеогеографічні умови для формування звітрілих товщ були протягом D_3-C_1 і T_2-T_3 . Оскільки на описуваній території наприкінці девону відбулося скорочення морського басейну [9–11], то на північному заході та північному сході Тунгуської синеклізи сформувалися прибережні низовинні рівнини, а на півдні як Тунгуської, так і Вілюйської синекліз утворювалися рівнини (з континентальним осадонагромадженням), які розділяли вищі денудаційні плато. Кам'яновугільному періоду активізації загального здійснення

Сибірської платформи передувала епоха відносного спокою, протягом якої диференційованих тектонічних рухів практично не було. Вирівнювання пенепленізованого рельєфу й утворення елювію на вихідних породах відбувалося поступово під час усього періоду формування території; продукти КЗ надходили в корелятивні товщі рівномірно, що зумовлено незначними в цей час змінами тектонічного режиму й палеорельєфу. Тому відклади C_1 Тунгуської синеклізи зачислено до формації давніх кір звітрявання [5, 12]: вони відображають поховану поверхню вирівнювання на межі девону й карбону і по всьому розрізу збагачені продуктами звітрявання. У карбоні загальна картина осадоногоромадження змінилася мало. На території Тунгуської синеклізи в карбоні й пермі поширилися низовинні заболочені рівнини з вугленосними відкладами. Наприкінці пермського періоду в багатьох районах платформи почали вилитися лави й укорінюватися трапи (особливо на початку T_1). До кінця цього періоду досить тривала епоха денудації завершилася пенепленізацією платформи. Регіональна пенепленізація в середньому й пізньому тріасі зумовлена епохою відносного тектонічного спокою, яка передувала юрської активізації Сибірської платформи. Тоді ж формувалася потужна КЗ, причому короутворення, денудація й перевідкладання елювіальних продуктів у корелятивній товщі відбувалися порівняно рівномірно, що зумовлено (як і в пізньому девоні–ранньому карбоні) слабкими змінами палеорельєфу й тектонічного режиму. Тому іреляську світу (рет–гетанг) мезозойського Ангаро–Віллойського прогину, яка найбільше збагачена продуктами перевідкладання КЗ (формація КЗ і продуктів їхнього перевідкладання), уважають відображенням похованої денудаційної поверхні середнього–верхнього тріасу.

У зазначених районах Сибірської платформи, розташованих у межах Якутської алмазозонної провінції (ЯАП), давні КЗ розвинуті на різних породах: нижньопалеозойських теригенно-карбонатних, долеритах, туфах і туфобрекчіях трубчастих тіл, туфогенних утвореннях корвунчанської світи і кімберлітах. Давні КЗ структурно приурочені головню до конседиментаційних палеопідняттяв [6, 8, 10, 12], у межах яких під час формування перекирвних відкладів були умови денудаційних і денудаційно-акумулятивних рівнин. У конседиментаційних палеопідняттях, що слугували місцями акумуляції перевідкладеного матеріалу КЗ, були несприятливі умови для інтенсивного короутворення. Наприклад, протягом D_3 – C_1 у Малоботуобінському алмазозонному районі порівняно найповніші й потужні (до 15 м) площинні залишкові КЗ на теригенно-карбонатних породах PZ_1 розвивалися на Мирнинському, Улу-Тогінському, Джункунському й Чернишевському палеопідняттях, які облямовували Ботуобінську, Улу-Тогінську, Джункунську й Ахтарандинську западини. В окремих розрізах виявлено верхні горизонти КЗ, які свідчать про формування тут повних профілів.

Подібні палеогеоморфологічні особливості розвитку й розподілу характерні для середньо-пізньотріасових КЗ на аналогічних породах, які в Малоботуобінському районі формувалися у двох різних структурно-формаційних зонах [6, 10, 12], що різко відрізняються за умовами розвитку і збереження елювіальних продуктів. Одна з них охоплює всю північно-західну половину території району і структурно збігається з північно-західним бортом Ангаро–Віллойського накладеного мезозойського прогину, який тривалий період (норій–ранній лейас) був денудаційною поверхнею і тільки у плінсбаський час – денудаційно-акумулятивною. Тут до початку короутворення були розвинуті верхньопалеозойські теригенно-вулканогенні відклади, а також породи трапової формації (долерити, туфи й туфогенні утворення) T_1 . Тільки у смузі завширшки близько 25–30 км

уздовж бровки північно-західного борту Ангаро-Вілюйського прогину тоді відслонувались теригенно-карбонатні породи PZ_3 , які зазнавали інтенсивного короутворення.

Друга структурно-формаційна зона – південно-східна ділянка району, що збігається з центральною частиною Ангаро-Вілюйського прогину. Тут у середньому й пізньому тріасі відслонувались теригенно-карбонатні породи PZ_1 . У зоні були несприятливі умови для інтенсивного короутворення. Під час звітрювання зруйнований матеріал субстрату зносився у знижені ділянки центральної частини прогину. Можливо, лише на невеликих підняттях у прогині КЗ могла досягати значної потужності.

У Далдино-Алакитському районі також виявлено приуроченість КЗ до палеопідняття та їхніх схилів. Зокрема, поля розвитку площинних залишкових КЗ на теригенно-карбонатних породах O й S тяжіють до Чукук-Мархінського і Верхньоалакитського підняття та їхніх схилів, причому на схилах наявні фрагменти порівняно потужніших і ширших (за площею) елювіальних товщ, а в найближчих депресіях зафіксовано акумуляцію продуктів їхнього перевідкладання. Аналіз розрізів КЗ на трапах потужністю до 15 м засвідчує, що тут під час середнього–пізнього тріасу також були сприятливі умови для інтенсивного короутворення.

У пізньодевонський-ранньокарбонівий час на більшій частині Непсько-Ботуобінської й Анабарської антеклиз та їхніх схилів, а також майже на всій площі Малоботуобінського й Далдино-Алакитського алмазоносних районів звітрювання зазнавали повсюдно відслонені *теригенно-карбонатні породи* PZ_1 . У середньо-пізньотріасовий час короутворення на цих породах відбувалося тільки в південно-східній частині Малоботуобінського району. Завдяки значно більшому ерозійному зрізу порід у допізньопалеозойський час, ніж у доранньоярський, збереженість середньо-пізньотріасових КЗ виявилась тут значно ліпшою, ніж пізньодевонських–ранньокарбонівих.

Загалом такі КЗ разом з перекривними відкладами фіксують поверхню останніх циклів денудації цих двох глобальних і тривалих епох звітрювання, які привели до формування різновікових формацій КЗ і продуктів їхнього перевідкладання. Комплексні дослідження багатьох профілів звітрювання цих порід засвідчили, що, незважаючи на різний вік, умови формування і збереженості КЗ, є спільні їхні властивості і мінеральний склад. У легкій фракції продуктів КЗ теригенно-карбонатних порід підвищені концентрації напівобкатаних і обкатаних зерен кварцу й халцедону, а також кутастих уламків опалу. Тут виявлено і підвищений, порівняно з іншими звітрілими товщами, вміст плагіоклазів (альбіт, олігоклаз) та санідину, які у верхніх горизонтах розрізів найчастіше регенеровані і змінені. Зерна плагіоклазів звичайно мають неправильну форму зі згладженими кутами. Слабко звітрілим теригенно-карбонатним породам притаманна також наявність вторинних сульфатних мінералів – алюмініту, паралумініту, базалумініту, ярозиту тощо. Для важкої фракції досить характерні напівобкатані й обкатані зерна апатиту, альмандину, турмаліну, циркону, епідоту, а також підвищені концентрації аутигенного піриту, сидериту, бариту й ярозиту. В окремих розрізах відшукали поодинокі пластинчасті уламки хлоритоїду, бруситу, муасаніту, яких не виявлено в КЗ інших типів. Наявний у теригенно-карбонатних породах триоктаедричний і переважно ранньокатагенетичний тонкодисперсний хлорит, який формує в породах цемент, у зоні гіпергенезу швидко розкладається. Тому пелітоморфні продукти звітрювання цих порід представлені винятково діоктаедричними мінералами. На найранішій стадії звітрювання це первинні мінерали (гідрослюди і змішаношарувата фаза монтморилоніт–гідрослюда), а на пізніших стадіях – і вторинні мінерали (типу каолініту). Особливістю глинистої складо-

вої КЗ теригенно-карбонатних порід, незалежно від часу їхнього формування, є повсюдно наявність у її складі діоктаедричної гідрослюди $2M_1$ з Al і Fe^{3+} в октаедричних позиціях. Досить характерним мінералом у продуктах звітрювання цих порід є монтморилоніт-гідрослюдисте змішаношарувате утворення з різною тенденцією до впорядкованості.

Аналіз варіаційних LM/OK-діаграм, побудованих за запропонованою нами разом з В. Хітровим та Д. Котельниковим методикою [17], засвідчує, що звітрювання теригенно-карбонатних порід різко відрізняється від характеру змін за гіпергенних умов магматичних порід регіону (долеритів, туфів і туфогенних утворень, а також кімберлітів). Вектор перетворення теригенно-карбонатних порід спрямований безпосередньо до поля каолініту, що загалом відповідає відомій закономірності його утворення під час звітрювання кислих і близьких до них за хімічним складом осадових порід. Цей висновок цілком підтверджують наші дані про закономірний розвиток каолініту в найповніших профілях КЗ теригенно-карбонатних порід.

З урахуванням спільних рис речовинного складу продуктів звітрювання *порід трапової формації (туфи, туфогенні утворення й долерити)* доцільно аналізувати їхні мінералого-геохімічні особливості разом, акцентуючи увагу не тільки на відмінних рисах складу і характеристикі первинних мінералів, а й на деяких аспектах будови і кристалічної структури, які відображають типоморфні ознаки елювіальних продуктів. Характерними мінералами легкої фракції звітрілих порід трапової формації є по-різному змінені плагіоклази (від андезину до бітовніту) і гейландит. Догори за розрізом у породах звичайно збільшується вміст олігоклазу, що пов'язано з меншою стійкістю середніх і основних плагіоклазів. У слабо змінених зернах плагіоклазів часто фіксують полісинтетичні двійники. Гейландит у породі представлений дрібними кутастими пластинчастими уламками неправильної форми. Досить характерні для КЗ туфів і туфогенних порід виділення алофану. Типоморфним мінералом важкої фракції є ільменіт [8, 10, 17]. У корі звітрювання долеритів звичайно домінують товстотаблитчасті й пластинчасті його кристали з добре розвинутими гранями та кутасті уламки з реліктами огранювання. У КЗ туфів і туфогенних порід зерна ільменіту звичайно неправильної форми зі згладженими краями, рідше – гострокутні уламки. Для звітрілих порід трапової формації досить характерна концентрація амфіболів, клінопіроксенів, епідоту, кліноцоїзиту, цоїзиту, турмаліну, циркону, кіаніту й вулканічного скла. Серед важких аутигенних мінералів різко переважають різноманітні виділення гідроксидів заліза, що надає породам буруватого забарвлення.

Серед глинистих мінералів слабо змінених долеритів переважає Mg- Fe^{3+} -монтморилоніт [3], який асоціює з вермикулітом. Обидві фази сегреговані одна від одної, структурно це механічна суміш. З появою у верхніх частинах найповніших змінених профілів звітрювання пакетів монтморилоніту в межах усього об'єму кристалів мікроблоки вермикуліту розпадаються на окремі шари, які (незважаючи на супровідну суттєву діоктаедризацію) зберігають реліктову структуру мінералу [3, 4]. Такі шари неупорядковано чергуються з пакетами, що розбухають, і утворюють змішаношарувату фазу, наявність якої в продуктах звітрювання основних порід (завдяки іншій природі пакетів, що чергуються) є їхньою типоморфною ознакою. У разі різкого зменшення кількості вермикулітових пакетів у структурі змішаношаруватого утворення воно (з одночасним різким збільшенням кількості дефектів у структурі) щораз більше наближається до діоктаедричного типу, що також супроводжується посиленням ролі Al в октаедричних позиціях структури цієї фази. Такому змішаношаруватому утворенню притаманне безладне

накладання шарів у структурі та знижені значення параметра b (0,894–0,896 нм) елементарної комірки. Воно також слабо розбухає з гліцерином після насичення K , що свідчить про порівняно високий заряд шарів структури.

Аналіз варіаційних LM/OK-діаграм засвідчив [17], що, незважаючи на певні відмінності вихідних порід основного складу, продукти їхнього звітрювання за хімізмом на описуваній стадії гіпергенного перетворення мають тенденцію до зближення. Вектори звітрювання основних порід досліджених алмазоносних районів Сибірської платформи напрямлені до поля бокситів, оскільки під час їхнього звітрювання утворюються гідроксиди алюмінію. У цьому разі відбувається значний перерозподіл Si й винесення його надлишку та Fe зі структури первинних мінералів, що зумовлює первинний розвиток каолініту в середніх частинах найбільш змінених профілів, а в окремих трубкових тілах туфогенних порід – і гібситу.

Для виявлення закономірностей перетворення *кімберлітів* та визначення типоморфних особливостей продуктів їхнього звітрювання виконано порівняльне комплексне дослідження профілів звітрювання Сибірської, Східноєвропейської платформ і Гвінеї [4–7, 18]. Виявилось, що в легких фракціях утворень КЗ кімберлітових порід повсюдно наявні блідо-оливкові й жовтувато-зелені лусочки флогопіту і продуктів його зміни (хлорит, вермикуліт), уламки серпентину, а також глинисто-карбонатні агрегати, складені головню сумішшю глинистих мінералів, кальциту й доломіту. В інтенсивно хімічно змінених продуктах звітрювання кімберлітів збільшується кількість піропу, кородованого за кубоїдним типом [2, 16–18]. Нерідкісними є зерна піропу з білястою “сорочкою”, що характерна для давніх розсипищ району. І в щільних, і у звітрилих кімберлітах часті піропи з келіфітовою облямівкою. Фіксують різноманітні сліди зміни (залежно від ступеня звітрювання кімберлітів) олівіну аж до його цілковитої серпентинізації, піроксенів, хромшпінелідів та пікроільменіту.

У глинистій складовій продуктів звітрювання кімберлітів, крім наявних у легкій фракції серпентину, хлориту й вермикуліту, є також монтморилоніт, гідрослюда і змішаношарувата фаза монтморилоніт–гідрослюда. Згідно зі значенням параметра b (0,893 нм), в октаедричних сітках структури мінералів, що розбухають, містяться головню Fe^{3+} і Al . У нижній і середній частині КЗ кімберлітів зазначена змішаношарувата фаза має тенденцію до впорядкованого чергування пакетів. Догори за профілем у ній з’являються чіткі елементи розупорядкування структури, у лабільних проміжках (як і в монтморилоніті) переважають Mg і Ca . У фракції до 0,001 мм слабо змінених кімберлітів (головню зона дезінтеграції) серпентин представлений пластинчастою відміною, структура якої складена з шарів типу A і B [3, 7]. Мінерал зберігається аж до самих верхів профілів звітрювання, де, однак, представлений лише політипом A . Частинкам новоутвореного політипу A спочатку притаманна округла глобулярна форма; розмір глобул – до 0,5 мкм. Подекуди глобули формувалися на гострих гранях інших мінералів. Вони зчленовані у витягнуті червоподібні зростки завдовжки декілька мікрометрів. Догори за розрізом розмір частинок новоутвореного серпентину та його зростків звичайно збільшується. З наведеного випливає, що виділення серпентину в породах, не охоплених звітрюванням, морфологічно суттєво відрізняються від його форм у продуктах гіпергенної зміни кімберлітів і споріднених утворень. Напрямок вектора звітрювання кімберлітів на варіаційній LM-OK-діаграмі [6, 12, 17] є проміжним між полем теригенно-карбонатних порід і утворень основного складу, тобто в продуктах їхнього звітрювання з однаковою вірогідністю можуть формуватись як оксиди, так і каолініт. Наявність притаманного кімберлітовій

слюді політипу 1M (менш стійкий під час звітрювання) зумовлює порівняно швидше накопичення Al в продуктах діоктаедризації, ніж звітрювання слюди 2M₁ у теригенно-карбонатних породах.

Тривалість періодів короутворення, яке відбувалося за теплового вологого клімату й порівняно хорошого дренажу території, суттєво впливає на потужність елювіальних товщ і на кількість алмазів, що вивільняється з цих товщ під час їхнього утворення, або безпосередньо на кімберлітах, або в продуктах їхнього ближнього перевідкладання у вторинних колекторах. Оцінюючи з таких позицій викладені вище дані про давні КЗ головних алмазозносних районів Сибірської платформи загалом та найбагатших на алмази Малоботуобінського й Далдино-Алакитського районів, можна дійти висновку, що в пізньодевонський–ранньокарбоновий та середньо-пізньотріасовий час тут були сприятливі умови для інтенсивного короутворення. Про це свідчать, передусім, збережені від розмивання потужні КЗ з високозрілими верхніми горизонтами. Безпосередньо в КЗ розсипища алмазу формуються тільки над кімберлітовими трубками, що зумовлює обмежений розмір розсипищ [6, 12]. На інших породах розсипища не утворюються, за винятком випадків, коли субстратом є вторинні колектори алмазу (наприклад, відклади PZ₃). Тому важливе значення має з'ясування умов розмивання й перевідкладання продуктів КЗ під час нагромадження верхньопалеозойських і мезозойських відкладів.

Ми детально вивчили їх у межах Малоботуобінського району, де вони значно поширені. Виявилось таке: якщо формування цих відкладів (передусім грубоуламкових горизонтів) відбувалось за умов нагромадження делювіально-пролювіальних, пролювіально-алювіальних та озерних фацій (тобто завдяки головно ближньому знесенню місцевого матеріалу), то поблизу кімберлітових тіл з'являлися розсипища алмазу. У разі інтенсивного привнесення “чужого” теригенного матеріалу розвиток алювіальних фацій відбувався під час розмивання КЗ на кімберлітах, що приводило до винесення збагачених алмазами продуктів за межі локальних ділянок і сильного їх розубожування “транзитним” неалмазозносним алювієм. За таких умов формування алмазних розсипищ ставало практично неможливим. Перевідкладання продуктів звітрювання поблизу областей денудації та нагромадження їх головно в прісноводних континентальних водоймах, а також невелика потужність сформованих осадових товщ і незначні їхні занурення зумовили слабкий гідрохімічний вплив середовища на алотигенні мінерали та відсутність накладених на них процесів катагенетичного перетворення. Такі умови привели до того, що глинисті мінерали (пов'язані головно з процесами перевідкладання різних продуктів звітрювання) верхньопалеозойських і мезозойських осадових товщ головних алмазозносних районів Сибірської платформи певним чином успадковують структури і кристалохімічні особливості мінералів з елювіальних товщ. Це дає змогу використовувати наведені типоморфні ознаки однотипних мінералів легкої, важкої та глинистої фракцій і геохімічні особливості звітрілих порід для ідентифікації в осадових товщах продуктів, що надійшли з різних джерел знесення і пов'язаних з гіпергенними змінами порід різного хімічного й мінералогічного складу.

Протягом *пізнього палеозою* в Малоботуобінському районі (північно-східний борт Тунгуської синеклізи) успадковане й некомпенсоване опускання окремих ділянок привело до утворення низки конседиментаційних депресій: Ахтарандинської (на заході), Улахан-Ботуобінської (охоплює нижню течію р. Велика Ботуобія) та Кюеляської (верхів'я р. Кюелях). Між цими депресіями розташовані ділянки, які опускалися порівняно уповільнено. Зокрема, на заході району розташоване Чернишевське підняття, а в місці

Улу-Тогінської петлі р. Вілою – Улу-Тогінське. Усе це зумовило формування в межах підняттяв та їхніх схилів осадів, збагачених місцевим матеріалом, а в депресіях – головно “чужим”. Зазначимо, що в районі поки не виявили кімберлітові трубки, перекриті верхньопалеозойськими відкладами, проте знахідки в базальних горизонтах цих підняттяв помітних концентрацій алмазу та індикаторних мінералів кімберлітів дають підстави припускати наявність тут ще не відкритих корінних джерел. У пізньодевонський–ранньокарбонівий час такі кімберлітові діатреми зазнали ерозії, а з вивільненого унаслідок звітрювання кімберлітового матеріалу формувалися розсипища різного генетичного типу.

Найголовнішими утвореннями верхнього палеозою Малоботуобінського району, у формуванні яких важливу роль відіграли пізньодевонські–ранньокарбоніві КЗ, є породи лапчанської (P_1l), ботуобінської (P_1bt) та борулоїської (P_2br) світів. Переважання в базальних горизонтах *лапчанської світи* великоуламкового матеріалу з місцевих джерел знесення (вапняки, вапнисті пісковики, доломіти й ін.), польовошпат-кварцовий (нерідко до кварцового) склад легкої фракції та збіднений комплекс мінералів важкої фракції (переважають аутигенні різновиди) свідчать про переважання у складі порід світів матеріалу перевідкладеної КЗ на теригенно-карбонатних породах. У нижніх горизонтах розрізів світів, які безпосередньо залягають на КЗ теригенно-карбонатних порід, зафіксовано [6, 10–12] максимальну концентрацію каолініту й діоктаедричної гідрослюди $2M_1$. Однак трапляються випадки, коли в пробах з нижніх базальних горизонтів цих товщ такої гідрослюди нема взагалі, що засвідчує нерівномірність розподілу звітрілого матеріалу описуваного типу. Пелітовій складовій притаманна також підвищена концентрація Mg-Fe-хлориту, який за структурно-морфологічними особливостями близький до виявленого в КЗ теригенно-карбонатних порід. Цей факт, а також вміст і склад грубоуламкового матеріалу, як і мінеральні парагенезиси легкої, важкої та глинистої фракцій, дають змогу зробити висновок, що в період формування осадів лапчанської світи в них переважали продукти перевідкладання КЗ теригенно-карбонатних порід PZ_1 та кластичних утворень PZ_2 . Значно меншу роль відігравали звітрілі продукти основного й ультраосновного складу.

У грубоуламковому комплексі утворень *ботуобінської світи* зафіксовано підвищений (до 60 %) вміст гальки кварцитів. Уламковий матеріал у базальних горизонтах світів звичайно відсортований погано. Як і в лапчанській світі, у них нема чітких закономірностей розподілу найголовніших мінералів легкої, важкої та глинистої фракцій, що свідчить про нерівномірний розподіл тут матеріалу давніх КЗ. Головні породоутворювальні мінерали ботуобінської світи – кварц і польові шпати. Достатньо типові мінерали групи епідоту, серед яких, на відміну від лапчанської світи, переважає власне епідот. Окремі прошарки збагачені лускуватими виділеннями біотиту, лепідомелану, мусковіту і хлориту. У важкій фракції наявні по-різному обкатані зерна циркону, турмаліну й апатиту. У нижніх горизонтах ботуобінської світи, на відміну від лапчанської, зростає концентрація монтморилоніту, невпорядкованих монтморилоніт-гідрослюдистих і вермикуліт-монтморилонітових змішаношаруватих утворень, що свідчить про збільшення тут ролі продуктів звітрювання порід основного й ультраосновного складу та зменшення – продуктів звітрювання теригенно-карбонатних порід. Доказом цього є також порівняно менші концентрації діоктаедричної гідрослюди $2M_1$ і каолініту з порівняно впорядкованою структурою. Подекуди фіксують достатньо високий вміст каолініту по всьому розрізу світи, що пов'язано з надходженням мінералу з верхніх горизонтів КЗ на породах трапової формації.

У грубоуламковому матеріалі *борулоїської світи* дещо зростає вміст уламків кварцу. Головна відмінність порід цієї світи від підстильних карбон-пермських відкладів – широкій розвиток слюдистих мінералів – біотиту, мусковіту й лепідомелану. Постійно наявні мінерали групи епідоту. Зафіксовано також відмінності в мінеральному складі базальних горизонтів у розрізі загалом. Зокрема, в базальному горизонті нема слюд і хлориту, а вміст ільменіту, лейкоксену й іноді альмандину підвищений. У пелітовій складовій переважають монтморилоніт, неупорядковані змішаношаруваті утворення типу монтморилоніт–гідрослюда і вермикуліт–монтморилоніт, а в проникних породах (пісковиках і алевролітах) заплавних і озерно-болотних фацій – і каолініт. Вміст гідрослюди і хлориту зменшується. Аналіз особливостей мінерального складу відкладів *борулоїської світи* дає підстави для висновку, що на їхнє формування впливали головню продукти звітрювання основних порід PZ_2 . Вплив звітрілих товщ теригенно-карбонатних порід PZ_1 , які до того часу вже були значно перекрыті відкладами лапчанської й ботубінської світ, був другорядним. Зазначимо, що деякі виявлені в *борулоїській світі* мінерали легкої, важкої та глинистої фракцій можуть бути пов'язані з перемиванням і перевідкладанням порід середньо-верхньокарбонного й нижньопермського віку. Це стосується незначної частини монтморилоніту і змішаношаруватих утворень, які з ним асоціюють.

Протягом *мезозойського часу* в межах більшої частини Малоботубінського району, яка територіально збігається з Ангаро-Вілюйським прогином, існували, як зазначено вище, дві структурно-формаційні зони. Ці зони мали специфічні особливості будови, які наклали певний відбиток на осади, що формувалися. Матеріал давніх КЗ потрапляв у басейн седиментації в період формування тут континентальних відкладів іреляської (T_3 – J_{1ir}) й укугутської (J_{1uk}) світ, а також прибережно-морських відкладів плінсбахського (J_{1p}) і тоарського (J_{1t}) ярусів.

Псефітові породи *іреляської світи* представлені [9] гравелітами, конгломератами, брекчіями, а також пухкими гальково-щебенистими відкладами. В основі розрізу вони звичайно утворюють лінзи і прошарки, а за розрізом фіксують тільки розсіяні гальку та гравій. Прошарки грубоуламкових порід найбільшої потужності виявлено в нижній товщі іреляської світи в межах приосьової частини Ангаро-Вілюйського прогину; до 80 % уламкового матеріалу тут представлено порівняно добре обкатаними частинками різноманітних гірських порід – метаморфічних, кислих, середніх, лужних магматичних, які є “чужими” для району. Уламки місцевих порід (по-різному змінні теригенно-карбонатні породи PZ_1 і трапи) обкатані слабо. Значно поширені псаміти, представлені грауваковими аркозами, польовошпат-кварцовими і кварц-польовошпатовими грауваками. Чисто алевритові й глинисті породи у розрізах приосьової частини прогину порівняно рідкісні. Петрографічний склад великоуламкового матеріалу в іреляській світі цієї частини прогину і дані пофракційних мінералогічних досліджень свідчать про незначну концентрацію тут продуктів перемивання й перевідкладання давніх КЗ. Для іреляських відкладів уздовж зазначеної смуги Ангаро-Вілюйського прогину характерний розвиток глин з прошарками тонкозернистих пісків і алевритів. Повніші розрізи світи збереглися в Іреляській та Мачобінській депресіях. Стратотипом іреляських відкладів описуваного району є розрізи давнього розсипища, розташованого в локальній западині на борту Іреляської мезозойської депресії. Підвищену концентрацію продуктів перевідкладання давніх КЗ виявлено в нижніх горизонтах світи. Звичайно в таких ділянках збільшується крупність піску і з'являється домішка галькового та гравійного матеріалу. Нерідко в

нижній частині розрізу трапляються брили й щебінь по-різному звітрилих теригенно-карбонатних порід PZ_1 , а також значні концентрації піропу й пікроільменіту. Догори за розрізом вміст звітрилого матеріалу різко зменшується. Зафіксовано нерівномірний розподіл і звітрилого матеріалу кімберлітів, а також різну дальність його перенесення, що підтверджено такими фактами: різні морфологічні особливості індикаторних мінералів кімберлітів і власне алмазів; наявність тут деяких вторинних мінералів [6, 7, 12], притаманних кімберлітам – Fe-Mg-хлориту, вермикуліту і серпентину політипової модифікації А. Про незначне перенесення цих мінералів свідчать їхні структурно-морфологічні особливості та приуроченість до іреляських алмазоносних розсипищ Малоботуобінського району, сформованих поблизу корінних родовищ.

Що ж до відкладів *укугутської світи*, то в них концентрація продуктів перевідкладення давніх КЗ загалом незначна. Нижні горизонти світи складені достатньо потужною товщею конгломератів, гальковий матеріал яких представлений різноманітними виверженими, метаморфічними й осадовими породами, причому 90 % з них – чужі для району. У депресіях трапового плато (північно-західний борт прогину) відклади укугутської світи більше збагачені продуктами перевідкладення давніх КЗ, ніж у центральній частині прогину, однак містять їх значно менше, ніж іреляські породи. У відкладах укугутської світи північно-західного борту прогину розвинуті гравеліти, які відрізняються від іреляських більшою грубозернистістю та іншим складом уламків, серед яких нема пелітизованих ефузивів. В укугутських відкладах помітно більше гравійних зерен кварцу і польових шпатів – ортоклазу й мікрокліну. Досить характерні для них піщані утворення. На відміну від іреляської світи, тут з'являються інтенсивно хлоритизовані уламки ефузивів або туфів з реліктовими порфіровими і кристаловітрокластичними структурами. Глинисті й алевритові породи трапляються порівняно зрідка і звичайно залягають у вигляді окремих прошарків у різних частинах вивченої території. Іноді в розрізі фіксують тонке перешарування алевролітів, глин і дрібнозернистих піщаних порід, а в алевритах – дрібні частинки хлоритизованих порід, які за формою і структурою нагадують пелітизовані уламки, виявлені в іреляській світі, проте відрізняються від них значними концентраціями хлориту й, відповідно, інтенсивним зеленим кольором. Загалом результати комплексного вивчення речовинного складу укугутських відкладів засвідчують, що вони слабко збагачені продуктами перевідкладення КЗ. Тільки в локальних депресіях північно-західного борту прогину в разі безпосереднього залягання відкладів на КЗ теригенно-карбонатних порід і трапів у нижніх горизонтах світи зростає концентрація алотигенних глинистих мінералів, пов'язаних зі звітрюванням зазначених порід.

У відкладах *плінсбаського ярусу* великоуламкові породи поширені обмежено. Їхній петрографічний склад менш різноманітний, ніж в укугутській світі, і звичайно тісно пов'язаний зі складом місцевих порід. Достатньо розвинені у плінсбаських відкладах псамітові утворення (головно аркозова й граувакова групи), що характерно і для аналогічних порід *тоарського ярусу*. Від аналогічних утворень укугутської світи відклади обох ярусів відрізняються більшим вмістом літоїдних уламків і частково – їхнім складом. Алевроліти плінсбаського ярусу нерідко перешаровані з піщаними утвореннями (алевро-піщанистий ритмоліт). Звичайно вони погано сортовані, мають поліміктовий склад і підвищену вуглистість. У таких алевритах багато хлоритизованих уламків слюд і продуктів їхньої зміни – хлоритів. Характерні для тоарських відкладів алевритові породи відрізняються значною крупністю частинок, суттєвою домішкою глинистої речовини

та помітно меншим вмістом слюд і уламків незмінених порід. Відкладам обох ярусів загалом не властива висока концентрація продуктів звітрювання інших порід, про що свідчать особливості речовинного складу цих товщ, зокрема, незначна домішка в них алотигенних глинистих мінералів. Під час формування цих відкладів невелику роль відігравали лише продукти давніх КЗ основних порід, доказом чого є наявність у пелітовій складовій алотигенного монтморилоніту і змішаношаруватих утворень, характерних для цього типу звітрилих порід.

Отже, виконані дослідження дають змогу зробити висновок, що протягом пізньо-девонського–ранньокарбонового та середньо–пізньотріасового часу активно розвивалися процеси короутворення, які відбувалися за умов теплого вологого клімату. Як наслідок, утворилися відповідні формації кір звітрювання. Складний багатокомпонентний склад вихідних порід у давніх КЗ Сибірської платформи (за винятком теригенно-карбонатних утворень), які містили ді- і триоктаедричні мінерали з три- і двовалентними пороудоутворювальними елементами, зумовив уповільнене перетворення первинного матеріалу. Тому формування розривів КЗ часто припинялось на початкових стадіях. Розвиток неповних профілів звітрювання пов'язаний, передусім, зі слабким винесенням із первинних мінералів двовалентних катіонів. Завдяки цьому новоутворені фази були діоктаедричними і нерідко зберігали змішаний склад структурних катіонів.

У продуктах звітрювання переважає пелітова складова. Найважливіші типоморфні ознаки глинистих утворень у досліджених КЗ такі:

- повсюдна наявність діоктаедричної гідрослюди $2M_1$ у КЗ теригенно-карбонатних порід та її постійна асоціація у найбільш зрілих профілях з каолінітом, якому притаманна порівняно найбільш упорядкована структура, ніж у мінералі, що утворився з інших порід;
- повсюдна наявність у розрізах КЗ порід трапової формації (долерити, туфи й туфогенні утворення) ді- і триоктаедричного монтморилоніту, неупорядкованого змішаношаруватого утворення вермикуліт–монтморилоніт та по-різному неупорядкованого каолініту, який у КЗ туфогенних порід асоціює з галузитом, за цілковитої відсутності в продуктах звітрювання слюдоподібних мінералів;
- наявність у КЗ кімберлітів разом з полікатіонним монтморилонітом значної кількості триоктаедричного хлориту (пакети δ' і δ), серпентину (структурні типи *A* і *B*), інтенсивно зміненого флогопіту і пов'язаної з ними гідрослюди $1M$.

У вивчених КЗ змішаношаруватим утворенням (залежно від природи вихідних мінералів, з яких вони виникали) притаманні різні види перешарування пакетів та неоднаковий хімічний склад в одному й тому ж типі зазначених фаз, що є їхньою важливою типоморфною ознакою. Зокрема, змішаношаруваті утворення вермикуліт–монтморилоніт поширені в породах, де нема мінералів слюдоподібного типу, а з триповерхових різновидів трапляється головно вермикуліт. Змішаношаруваті утворення монтморилоніт–гідрослюда приурочені до порід, які містять мінерали триповерхового типу з калієм у міжшарових проміжках, тобто типово слюдистого типу. Зазначена змішаношарувата фаза в КЗ кімберлітів за кристалохімічними особливостями суттєво відрізняється від аналогічної у змінених теригенно-карбонатних породах. Це пов'язано з іншою природою та іншим хімізмом вихідного матеріалу, з якого в кімберлітах формувалося зазначене утворення (а воно представлене продуктами діоктаедризації флогопіту і його наступної деградації, що зумовило притаманний цим продуктам високий негативний міжшаровий заряд, успадкований від первинної слюдистої структури). Отже, змішано-

шаруватій фазі властива специфічна неоднорідність пакетів, що її утворюють. Такі її особливості є важливою ознакою продуктів звітрювання кімберлітів.

Виявлені типоморфні відмінності у складі кожного типу КЗ можна успішно використовувати під час удосконалення методики розшукових робіт на алмази.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Домбровская Ж. В. Палеогеновая кора выветривания Центрального Прибайкалья / Ж. В. Домбровская. – М. : Наука, 1973. – 155 с.
2. Закономерности изменения мантийных минералов в коре выветривания кимберлитов / В. П. Афанасьев, Н. Н. Зинчук, А. Д. Харьков, В. Н. Соколов // Минерагенія зони гипергенеза. – М. : Наука, 1980. – С. 45–54.
3. Звягин Б. Б. Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов / Б. Б. Звягин. – М. : Недра, 1964. – 280 с.
4. Зинчук Н. Н. Распределение вторичных минералов в кимберлитовых породах Якутии / Н. Н. Зинчук // Изв. АН СССР. Сер. геол. – 1990. – № 5. – С. 70–83.
5. Зинчук Н. Н. Сравнительная характеристика вещественного состава коры выветривания кимберлитовых пород Сибирской и Восточно-Европейской платформ / Н. Н. Зинчук // Геология и геофизика. – 1992. – № 7. – С. 99–109.
6. Зинчук Н. Н. Кору выветривания и вторичные изменения кимберлитов Сибирской платформы / Н. Н. Зинчук. – Новосибирск : Изд-во НГУ, 1994. – 240 с.
7. Зинчук Н. Н. Постмагматические минералы кимберлитов / Н. Н. Зинчук. – М. : Недра, 2000. – 538 с.
8. Зинчук Н. Н. Средне-позднетриасовые коры выветривания северо-восточной части Ангаро-Вилуйского прогиба / Н. Н. Зинчук, Е. И. Борис // Сов. геология. – 1980. – № 4. – С. 113–125.
9. Зинчук Н. Н. Обогащенность продуктами выветривания мезозойских отложений Ангаро-Вилуйского прогиба / Н. Н. Зинчук, Е. И. Борис // Сов. геология. – 1981. – № 7. – С. 100–108.
10. Зинчук Н. Н. Доверхнепалеозойские коры выветривания восточного борта Тунгусской синеклизы / Н. Н. Зинчук, Е. И. Борис // Геология и геофизика. – 1981. – № 5. – С. 38–46.
11. Зинчук Н. Н. О концентрации продуктов переотложения кор выветривания в верхнепалеозойских осадочных толщах восточного борта Тунгусской синеклизы / Н. Н. Зинчук, Е. И. Борис // Геология и геофизика. – 1981. – № 8. – С. 22–29.
12. Зинчук Н. Н. Древние коры выветривания и поиски алмазных месторождений / Н. Н. Зинчук, Д. Д. Котельников, Е. И. Борис. – М. : Недра, 1983. – 196 с.
13. Кору выветривания Сибири. Книга 2. Формация кор выветривания Сибирской платформы // [Под ред. Ю. П. Казанского и В. П. Казаринова]. – М. : Недра, 1979. – 249 с.
14. Орлов Ю. Л. Минералогия алмаза / Ю. Л. Орлов. – М. : Наука, 1984. – 264 с.
15. Петров В. П. Основы учения о древних корах выветривания / В. П. Петров. – М. : Недра, 1967. – 343 с.
16. Харьков А. Д. Коренные месторождения алмазов Мира / А. Д. Харьков, Н. Н. Зинчук, А. И. Крючков. – М. : Недра, 1998. – 556 с.

17. Хитров В. Г. Закономерности изменения химического состава пород в зоне гипергенеза / В. Г. Хитров, Н. Н. Зинчук, Д. Д. Котельников // Гипергенез и рудообразование. – М. : Наука, 1988. – С. 15–28.
18. Шамшина Э. А. Коры выветривания кимберлитовых пород Якутии / Э. А. Шамшина. – Новосибирск : Наука, 1979. – 150 с.

*Стаття: надійшла до редакції 12.08.2014
прийнята до друку 24.09.2014*

MINERALOGICAL FEATURES OF ANCIENT CRUSTS OF WEATHERING IN CONNECTION WITH DIAMOND PROSPECTING WORKS

M. Zinchuk

*West-Yakut Scientific Centre of the Sakha (Yakutia) Republic Academy of Sciences,
4/1, Lenin St., 678170 Myrnyi, RF
E-mail: nnzinchuk@rambler.ru*

Complex researches of Late Devonian–Early Carboniferous and Middle–Late Triassic crusts of weathering on various rocks (terrigenous-carbonate formations, dolerites, tuffs, tuffaceous formations and kimberlites) indicates that corresponding formations of crusts of weathering have been generated under conditions of warm humid climate. Complicated multicomponent composition of primary rocks conditioned slow transformation of initial material during crust formation, whereby formation of crusts of weathering has been suspended often at starting stages. Incomplete development of profiles of weathering has been caused primarily by small removal of divalent cations from the primary minerals. Newly arising phases are dioctahedral and quite often preserve mixed constitution of structural cations. Established typomorphic differences in composition of each type of crust of weathering may be successfully used when upgrading technique of diamond prospecting works.

Key words: crust of weathering, terrigenous-carbonate rocks, dolerites, tuffs, tuffaceous formations, kimberlites, prospecting works, diamond.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ДРЕВНИХ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ В СВЯЗИ С АЛМАЗОПОИСКОВЫМИ РАБОТАМИ

Н. Зинчук

*Западно-Якутский научный центр Академии наук РС(Я),
ул. Ленина, 4/1, 678170 г. Мирный, РФ
E-mail: nnzinchuk@rambler.ru*

Комплексные исследования позднедевонских–раннекаменноугольных и средне-поздне-триасовых кор выветривания на различных породах (терригенно-карбонатные, долериты, туфы, туфогенные образования и кимберлиты) показали, что в условиях теплого влажного климата образовывались соответствующие формации кор выветривания. Сложный многокомпонентный состав исходных пород обусловил во время корообразования замедленное преобразование первичного материала, в результате чего формирование кор выветривания приостановилось зачастую на начальных стадиях. Развитие неполных профилей выветривания обусловлено, прежде всего, слабым выносом двухвалентных катионов из первичных минералов. Вновь возникающие фазы являются диоктаэдрическими и нередко сохраняют смешанный состав структурных катионов. Установленные типоморфные различия в составе каждого типа коры выветривания можно успешно использовать при совершенствовании методики поисковых работ на алмазы.

Ключевые слова: кора выветривания, терригенно-карбонатные породы, долериты, туфы, туфогенные образования, кимберлиты, поисковые работы, алмаз.

УДК 553.21:549.51+552.3:551.71(477-551.242.5.055)

АКЦЕСОРНІ МІНЕРАЛИ І ПОТЕНЦІЙНА РУДОНОСНІСТЬ ГЕОЛОГІЧНИХ ОБ'ЄКТІВ

О. Чепіжко, В. Кадурін

*Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, 65082 м. Одеса, Україна
E-mail: avcher@i.ua*

Інформацію з акцесорних мінералів важливо використовувати для кореляції “німих” товщ, реконструкції вихідного складу метаморфітів, визначення ходу петрогенетичного процесу, у разі оцінки потенційної рудоносності конкретних об'єктів. В основі інтерпретації цієї інформації є методи розрахунку парагенетичних асоціацій різних груп акцесоріїв і генераційний аналіз циркону. Теоретична основа цих методів – онтогенія і філогенія мінералів. Запропоновано алгоритм вирішення питання про потенційну рудоносність конкретних геологічних тіл. Метод дає змогу визначити характер і тип зруденіння та в комплексі з геологічною інформацією, отриманою під час картування, визначити територію розшуків. Аналіз кількісно-генетичної інтерпретації інформації з акцесорних мінералів дає змогу на стадії геологічного знімання прогнозувати потенційну рудоносність плутонічних утворень.

Ключові слова: акцесорні мінерали, генетична мінералогія, рудоносність, гранітоїди, Український щит.

Акцесорні мінерали (отримали назву від латинського *accessorius* – додатковий [3] або пізніше від французького *accessuar* – подробиця, що супроводжує що-небудь головне) априорі несуть генетичну інформацію про геологічний процес, унаслідок якого сформувався той чи інший геологічний об'єкт. Ми неодноразово розглядали застосування інформації з акцесорних мінералів для кореляції “німих” товщ, реконструкції вихідного складу метаморфічних порід, відновлення ходу петрогенетичного процесу тощо [1, 2]. В основі інтерпретації цієї інформації є метод розрахунку парагенетичних асоціацій різних груп акцесоріїв і метод генераційного аналізу циркону. Теоретична основа цих методів – уявлення про онтогенію та філогенію мінералів.

Водночас мало висвітлене питання про застосування акцесорних мінералів для оцінки потенційної рудоносності конкретних об'єктів [4]. А саме такі питання вирішують з їхнім застосуванням з високим ступенем достовірності. Який же алгоритм вирішення питання про потенційну рудоносність? По-перше: в автономному об'єкті (автономність визначена загальногеологічними параметрами) акцесорні мінерали утворюють три генетичні групи: реліктову, синпетрогенну і накладену. Їх виділяють на підставі оцінки параметрів розподілу (коефіцієнт варіації вмісту), поширення (частота трапляння мінерального виду) і виділення генерацій акцесоріїв. Кожну групу можна проаналізувати щодо її участі в інтегральній потенційній рудоносності об'єкта. Однак досвід засвідчує, що для плутонічних формацій (чи то власне магматичні об'єкти, чи ультраметаморфічні утворення) роль і вплив реліктових мінералів невеликі й ними можна знехтувати.

По-друге: синпетрогенна асоціація охоплює широкий парагенезис акцесорних мінералів і складається з вузьких парагенетичних спільнот, що послідовно утворилися. На підставі детального генераційного аналізу циркону та кількісної характеристики середнього вмісту, частоти трапляння і коефіцієнтів варіації по кожному мінеральному виду синпетрогенну асоціацію поділяють на власне синпетрогенну і автометасоматичну. Першу, відповідно, поділяють на ранній і пізній етапи, які характеризують час становлення породи загалом. Друга, автометасоматична, відповідає завершальним етапам розвитку плутонічного об'єкта. У цей час залишкові розплави і флюїди взаємодіяли вже з розлогою породою. На цих етапах широко виявлені пегматитові, пневматолітові та гідротермальні процеси. А, як відомо, саме з ними найчастіше пов'язані рудні тіла великих плутонічних утворень. Кількісні характеристики результатів генераційного аналізу циркону та якісні характеристики автометасоматичної асоціації дають змогу визначити тип і характер потенційного зруденіння конкретного масиву.

По-третє: нерівномірність розподілу, поширення низки мінералів та їхніх генерацій дають підстави припустити накладений характер і їхнього утворення. Подальше вивчення територіальної прив'язки накладеної мінералізації дасть змогу відповісти на питання щодо характеру і структурної прив'язки епігенетичних процесів.

Отже, описаний алгоритм дає змогу на підставі кількісного мінералогічного й генераційного аналізів запропонувати метод інтерпретації інформації за акцесорними мінералами, метою якої є визначення потенційної рудоносності конкретних геологічних тіл. У цьому разі вважаємо за доречне звернути увагу на такі обставини: 1) метод дає змогу визначити характер і тип зруденіння, тобто відповісти на питання: на що саме це зруденіння (на золото, рідкісні або розсіяні елементи тощо) і який генетичний тип рудопроявів треба очікувати (пегматити, грейзени, кварцові жили тощо); проте він не відповідає на питання: у якому саме місці треба шукати конкретний рудопрояв; 2) за характером поставлених питань та отриманих відповідей метод легко комплексується зі всілякою геологічною інформацією, отриманою на підставі картування; у цьому випадку можна легко отримати відповідь і на питання: де шукати?

Є дві генетичні групи гранітів: граніти магматичні, що виникли в процесі кристалізації магматичного розплаву, та граніти ультраметаморфічні, які сформувалися в процесі метасоматичного заміщення гранітизувальними розчинами метаморфічних порід; процеси гранітизації відбуваються в зоні ультраметаморфізму.

Калішпатизація – нормальний процес гранітизації ультраметаморфічних гранітів на Українському щиті (УЩ). У ході калішпатизації з порушеної структури породи разом з Са, Na вивільняються рідкісні землі, а рідко- і твердофазові реакції приводять до формування самостійних мінеральних фаз, що реалізуються в самостійні мінеральні види – монацит $(\text{Ce,La,Y,Th})[\text{PO}_4]$ (часто містить ізоморфні домішки ThO_2 (до 10 % і більше), Y_2O_3 (до 5 %), UO_2 (до 6,6 %), ZrO_2 , іноді CaO , SiO_2 , SO_3); ксенотим $\text{Y}[\text{PO}_4]$ (домішки Dy , Er , Tb , Yb), тантало-ніобати, ортит (аланіт) $(\text{Ca,Ce,La,Y})_2(\text{Al,Fe})_3(\text{OH})[\text{SiO}_4]_3$, чевкініт $(\text{Ca,Ce,La})_4\text{Fe}_2(\text{Ti,Fe})_3\text{O}_8[\text{Si}_2\text{O}_7]_2$ тощо. Причому в кожному структурно-тектонічному районі, виділеному на УЩ, визначено свою специфіку у розвитку й розподілі акцесорних мінералів. Наприклад, для центральної частини УЩ характерна Се–Y група мінералів (ксенотим, монацит), для Приазов'я – Се–Ti (чевкініт), для північно-західної частини щита – Се–Y (монацит) [1, 2].

Унаслідок виконання науково-дослідних робіт ученими Київського та Одеського національних університетів на УЩ виявлено комплекси і провідні петротипи гранітоїдів,

які сформувалися внаслідок процесів докембрійської тектономагматичної активізації (ТМА) у різних георайонах щита; визначено етапність проявів та головні вікові рубежі докембрійської ТМА по георайонах, виконано їхню кореляцію і зіставлення; дано мінералогічну характеристику гранітоїдів етапів докембрійської ТМА УЩ [5, 6].

Асоціації акцесорних мінералів, їхній склад і властивості можуть слугувати надійним критерієм формаційної належності гранітоїдів [1, 4–6]. Серед акцесорних мінералів одностачно визначено генерації циркону, апатиту, монациту (магматичні ранні й пізні, пегматитові, пневматолітові й гідротермальні), які виділилися на відповідних стадіях формування породи [5, 6 та ін.]. Кількісний розрахунок типоморфних синпетрогенних асоціацій акцесорних мінералів, а також кількісні співвідношення генераційних типів найпоширеніших акцесоріїв дають змогу реконструювати загальну генетичну картину геологічного об'єкта. Склад автометасоматичних типоморфних асоціацій акцесорних мінералів дає інформацію свідчить про склад імовірного зруденіння, пов'язаного з післямагматичним етапом формування геологічного тіла. Вірогідно з'ясовано зв'язок між поширеністю деяких мінералів та особливостями мінералоутворювального середовища.

Наприклад, у рамках комплексної програми вивчення речовинного складу плутонічних формацій УЩ, виконаної вченими чотирьох вищих навчальних закладів під керівництвом проф. М. Толстого, вивчено речовинний склад основних петротипів гранітоїдів на УЩ, у тім числі їхні акцесорні мінерали. За методикою, запропонованою у праці [2], виконано оцінку потенційної рудоносності геологічних об'єктів. Потенційна рудоносність автометасоматичної і накладеної асоціацій як прогностичний критерій геологічних комплексів ґрунтується на аналізі акцесорних мінералів. Саме ці асоціації фіксують інформацію щодо завершальних (часто рудних) стадій формування магматичних і ультраметаморфічних тіл. Зокрема, вивчення автометасоматичної стадії кіровоградських гранітів засвідчило наявність монациту, анатазу, піриту й турмаліну, що разом із незначним проявом калішпатизації є ознакою початкової стадії післямагматичного флюїдного перетворення породи з вивільненням рідкісноземельних елементів.

Геохронологічно кіровоградські граніти сформувалися в межах дослідженої частини Інгуло-Інгулецького району раніше від усіх інших. На наступних етапах переробки порід під впливом глибинного мантійного плюму на стадії ультраметаморфізму сформувались породи новоукраїнського комплексу сублужного характеру. Особливістю порід цього комплексу є або відсутність акцесорних мінералів автометасоматичної асоціації, або незначна їхня кількість (наприклад, піриту, титаніту, турмаліну, анатазу). У цьому разі петрографічно фіксована потужна калішпатизація альбіту. Це дає змогу припустити, що післямагматичні фази формування новоукраїнських гранітоїдів були етапами калієвого вилуговування в апікальній частині вмисних порід, включно з гранітоїдами кіровоградського комплексу.

На наступному етапі формування мантійного плюму виникла гібридна магма, яка привела до формування порід корсунь-новомиргородського комплексу. Автометасоматична асоціація акцесорних мінералів цього комплексу представлена циртолітом, піротином, флюоритом, халькопіритом, галенітом, молібденітом, сподуменом, титанітом, уранінітом. Такий склад асоціації є свідченням двох послідовних фаз післямагматичного процесу, а саме – пневматолітової (сподумен, титаніт, флюорит) та гідротермальної (циртоліт, піротин, флюорит, халькопірит, галеніт, молібденіт, уранініт). У цьому разі привертає увагу підвищення ступеня лужності, що виявилось у формуванні Li-піроксенів, а в гідротермальній фазі – залучення в мінералоутворювальний процес урану.

Очевидним є припущення, що подібні утворення можуть сформуватися в метасоматично змінених новоукраїнських або кіровоградських гранітах; проте, як зазначено вище, кіровоградські граніти могли пройти фазу вилугування, яка була пов'язана саме з метасоматитами новоукраїнських порід. Ми перевірили запропоновану схему потенційної рудоносності, яка ґрунтується на вивченні гранітів різних комплексів без вивчення метасоматично змінених вмисних порід. Для цього вивчено дані про рудопрояви і родовища західної частини Інгуло-Інгулецького району між Первомайським субмеридіональним розломом і групою плутонів, що сформовані корсунь-новомиргородськими й новоукраїнськими гранітоїдами.

Аналіз літературних даних [4] підтвердив наявність великих Li-родовищ у метасоматично змінених вилугуваних кіровоградських гранітах (Полохівське, Станкуватське і Надія). Основним рудним мінералом цих родовищ є петаліт $\text{Li}[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]$. Відсутність цього мінералу серед акцесоріїв гранітів пов'язана з тим, що густина його – $2,30 \text{ г/см}^3$. У напрямі на північ від цих родовищ відомі також великі родовища урану (Південне, Лозоватське й Калинівське), які належать до К-У-формації гідротермального походження.

Отже, вивчення за методикою кількісно-генетичної інтерпретації інформації про акцесорні мінерали дає змогу на стадії геологознімальних робіт прогнозувати потенційну рудоносність великих плутонічних утворень.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Генерационный анализ акцессорного циркона / И. В. Носырев, В. М. Робул, К. Э. Есипчук, В. И. Орта. – М. : Наука, 1989. – 203 с.
2. К методике выделения типоморфных ассоциаций акцессорных минералов гранитоидных пород / И. В. Носырев, В. Н. Кадурин, В. М. Робул, А. В. Чепижко // Акцессорные минералы горных пород. – М. : Наука, 1985. – С. 34–43.
3. Лазаренко Е. К. Опыт генетической классификации минералов / Е. К. Лазаренко. – Киев : Наук. думка, 1979. – 316 с.
4. Металлические и неметаллические полезные ископаемые Украины. Т. 1. Металлические полезные ископаемые / [Ред. Н. П. Щербак, А. Б. Бобров]. – Киев; Львов : Изд-во “Центр Европы”, 2005. – 785 с.
5. Петрографія, акцесорна мінералогія гранітоїдів Українського щита та їх речовинно-петрофізична оцінка / М. І. Толстой, М. В. Костенко, В. М. Кадурін [та ін.]. – К. : ВПЦ “Київський університет”, 2008. – 356 с.
6. Толстой М. І. Петрогеохімія і петрофізика гранітоїдів Українського щита та деякі аспекти їх практичного використання / М. І. Толстой, Ю. Л. Гасанов, Н. В. Костенко. – К. : КНУ, ВПЦ “Київський університет”, 2003. – 330 с.

*Стаття: надійшла до редакції 28.07.2014
прийнята до друку 24.09.2014*

ACCESSORY MINERALS AND POTENTIAL ORE CONTENT OF GEOLOGICAL BODIES

O. Chepizhko, V. Kadurin

*I. I. Mechnikov National University of Odesa,
2, Dvoryanska St., 65082 Odesa, Ukraine
E-mail: avchep@i.ua*

It is important to use the information on accessory minerals for correlation of “barren” series, the reconstruction of the metamorphic rocks original composition and petrogenetic process, evaluation of the potential ore-bearing of concrete objects. The methods of calculation of different group accessory minerals paragenetic associations and generational analysis of zircon are the basis of this information interpretation. The theoretical basis of these methods is the ontogeny and phylogeny of the minerals. The algorithm for solving the issue of potential ore-bearing specific geological bodies has been proposed. The method makes it possible to determine the nature and type of mineralization, and in conjunction with information obtained during geologic mapping, – to define the territory for useful components searches. Analysis of quantitative-genetic interpretation of information on accessory minerals allows predicting the potential ore content of plutonic rocks at the stage of geological survey.

Key words: accessory minerals, genetic mineralogy, ore content, granitoids, Ukrainian Shield.

АКЦЕССОРНЫЕ МИНЕРАЛЫ И ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ РУДОНОСНОСТЬ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

А. Чепижко, В. Кадури́н

*Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, 65082 г. Одесса, Украина
E-mail: avchep@i.ua*

Информацию об акцессорных минералах важно использовать для корреляции “немых” толщ, реконструкции исходного состава метаморфитов, реконструкции петрогенетического процесса, оценки потенциальной рудоносности конкретных объектов. В основе интерпретации этой информации лежат методы расчета парагенетических ассоциаций разных групп акцессорных минералов и генерационный анализ циркона. Теоретической основой этих методов являются онтогенез и филогения минералов. Предложено алгоритм решения вопроса о потенциальной рудоносности конкретных геологических тел. Метод дает возможность определять характер и тип оруденения, а в комплексе с геологической информацией, полученной при картировании, – территорию поисков. Анализ количественно-генетической интерпретации информации об акцессорных минералах позволяет на стадии геологической съемки прогнозировать потенциальную рудоносность плутонических образований.

Ключевые слова: акцессорные минералы, генетическая минералогия, рудоносность, гранитоиды, Украинский щит.

УДК 549.62:552.321.1(477-551.242.5.055)

ГОЛОВНІ МОРФОЛОГІЧНІ ТИПИ КРИСТАЛІВ ЦИРКОНУ З ДВОПОЛЬОВОШПАТОВИХ ГРАНІТОЇДІВ СЕРЕДНЬОПРИДНІПРОВСЬКОГО МЕГАБЛОКА УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА

О. Пономаренко, С. Курило, О. Коваленко

*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України,
просп. акад. Палладіна, 34, 03142 м. Київ, Україна
E-mail: pan@igmof.gov.ua
kurylo.sergiy@yandex.ru*

Схарактеризовано морфологічні типи кристалів циркону з головних петротипів гранітоїдів Кудашівського, Токівського, Орільського й Мокромосковського масивів Середньопридніпровського мегаблока Українського щита. Визначено складну гетерогенну будову більшості кристалів, які утворились головно під час магматичної стадії кристалізації магматичного розплаву, значно рідше – під час пегматитово-пневматолітової.

Ключові слова: циркон, генераційний аналіз, ядро кристала, двопольовошпатові гранітоїди, Середньопридніпровський мегаблок, Український щит.

Циркон є одним із найпоширеніших акцесорних мінералів у гірських породах і наявний у всіх різновидах кристалічних порід Українського щита (УЩ). Особливості його кристалічної ґратки та хімічний склад зумовлюють його стійкість у широкому діапазоні фізико-хімічних умов. Така велика стійкість циркону до механічного й хімічного впливу зумовлює наявність реліктового циркону у вигляді ядер усередині кристалів синпетрогенного циркону гранітоїдів. Тому всі кристали циркону можна розділити на однорідні й гетерогенні [1, 3].

Дослідження характерних морфологічних особливостей мінералу (найефективнішим є генераційний аналіз циркону [1]), які визначені фізико-хімічними умовами його кристалізації та наступних перетворень, дають змогу ефективно інтерпретувати геологічні процеси, які виявлялись у породі. Такі інтерпретації разом з датуванням (особливо локальним методом типу SRIMP-II) можна ефективно використовувати для інтерпретації геологічних подій в історії Землі.

Однак, незважаючи на значне поширення циркону в кристалічних породах УЩ та тривале його вивчення різними вченими, дослідженню хімічного складу і морфологічних особливостей кристалів циркону з двопольовошпатових гранітоїдів Середньопридніпровського мегаблока УЩ приділяли мало уваги.

Кристали циркону з різною детальністю вивчали такі дослідники, як Г. Артеменко, В. Орса, Л. Степанюк, М. Щербак, І. Щербаков та ін. Наша мета – окреслення головних морфологічних типів циркону з двопольовошпатових гранітоїдів Середньопридніпровського мегаблока.

Геологічна характеристика. Двопольовошпатові гранітоїди формують демуринський, токівський і мокромосковський комплекси, які займають близько 15 % площі Середньопридніпровського мегаблока й утворились у мезоархейський час. Детальнішу геологічну характеристику наведено в працях [7–9, 12], ми розглянемо лише головні масиви, з яких вивчали циркон.

Кудашівський масив є найбільшим і головним масивом демуринського комплексу, до якого, власне, належать автохтонні двопольовошпатові гранітоїди [7]. Масив займає площу близько 800 км², утворює центральну частину однойменної купольної структури [12]. Вік масиву – 2 910 млн років [10], це найдавніші двопольовошпатові гранітоїди Середнього Придніпров'я. У будові демуринського комплексу беруть участь, головню, гранітоїди, які сформувались у дві фази: перша – порфіроподібні гранодіорити і граніти, друга – дрібно-, дрібно-середньозернисті граніти, часто гнейсоподібного вигляду.

Мокромосковський масив – найбільший масив однойменного комплексу, виокремлений у складі типової гранітної формації, або формації післяскладчастих інтрузивних утворень. Масив є складно побудованим плутоном неправильної форми загальною площею понад 1 000 км², розташований на північний схід від Запоріжжя. Згідно з геологічними спостереженнями, масив формувався протягом двох фаз [6, 11]: перша – темно-сірі біотитові граніти, сірі, темно-сірі, зрідка рожеві двослюдяні граніти; друга – аплітопегматоїдні й пегматоїдні граніти. Вік гранітоїдів комплексу – 2 910 млн років [10].

Токівський комплекс виділений у межах типової гранітної формації, або формації післяскладчастих алохтонних суттєво мікроклінових гранітів [4]. До токівського комплексу належать Токівський, Орільський і Щербаківський масиви, ми розглянемо лише перші два. Токівський масив є найбільшим, має форму овалу, витягнутий у субширотному напрямі на 32 км і охоплює площу декілька сотень квадратних кілометрів. Вік гранітоїдів масиву – 2 810–2 700 млн років [3]. Гранітоїди кристалізувались у такій послідовності: дрібнозернисті гранодіорити, порфіроподібні граніти і гранодіорити, нерівномірностернисті граніти, пегматити (мають підпорядковане значення).

Орільський масив розташований у північно-західній частині мегаблока, має площу 250 км², овалоподібну, видовжену в субмеридіональному напрямі форму. Вік становлення гранітоїдів масиву відповідає 2 839–2 854 млн років [6]. За досить складними співвідношеннями головних петротипів гранітоїдів у формуванні Орільського масиву можна умовно виділити три фази: перша – рожеві рівномірностернисті граніти; друга – нерівномірностернисті й пегматоїдоподібні граніти; третя – жильні дрібнозернисті гранодіорити.

Для вивчення кристалів циркону виділено мономінеральні фракції з головних петротипів гранітоїдів (наведені вище). Оптичні властивості та зовнішню форму вивчали у монофракціях під бінокулярном, а внутрішню будову – під бінокулярном і поляризаційним мікроскопом у спеціально виготовлених плоскополірованих пластинках. Для деяких петротипів виконано електронно-мікроскопічне дослідження.

Вміст кристалів циркону у гранітоїдах **демуринського комплексу** коливається в межах 202–323 г/т, причому його кількість поступово зменшується від порфіроподібних гранітоїдів (середнє значення – 270 г/т) до дрібнозернистих (207 г/т).

Циркон з **порфіроподібних гранітоїдів першої фази** утворює переважно ясно-коричневі напівпрозорі, зрідка коричневі непрозорі кристали призматичного габітусу зі скляним блиском. Ще рідше виявляються кристали з наростаннями (присипками) сірчавато-білого циркону, переважно на головках кристалів і ребрах, інколи такі наростання

охоплюють весь кристал (рис. 1, а). Огранювання складне, зумовлене комбінацією граней обох призм та декількох гострих дипірамід. Характерно, що вершинки й ребра переважної більшості кристалів заокруглені, поверхня граней рівна, блискуча, блиск скляний. У незначній кількості (близько 10 %) кристалів поверхня граней нерівна, шагренава. У шліфах циркон найчастіше наявний в асоціації з біотитом.

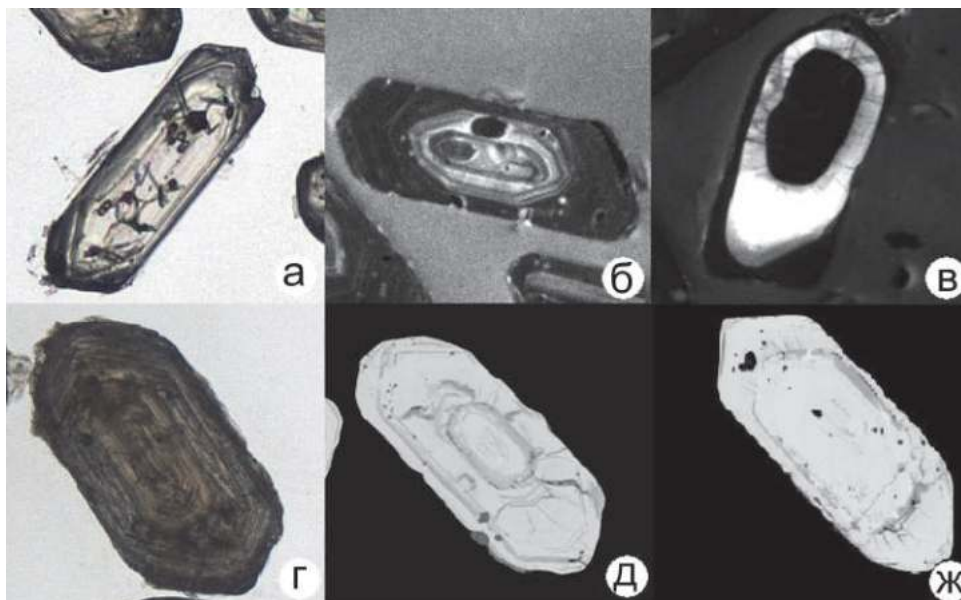


Рис. 1. Морфологічні особливості циркону з гранітоїдів Кудашівського масиву.

Мікрофотографії зрізів кристалів: а, б – поляризаційний мікроскоп, без аналізатора, $\times 3,4$; електронно-мікроскопічне зображення: в, з – у режимі BSC, д, ж – у режимі СОМРО. Порфіроподібні гранітоїди першої фази: а – видовжено-призматичний кристал з незначним рекристалізаційними наростанням; б – кристал з нечітко зональним ідіоморфним ядром і зональною оболонкою; в – гетерогенний кристал з округлим ядром. Дрібнозернисті граніти другої фази: з – призматичний кристал тонкозональної будови; д – гетерогенний кристал з округлим ядром і рекристалізаційним наростанням; ж – кристал з тріщинуватим округлим ядром з нерівними контурами.

За вивченням зрізів кристалів циркону за допомогою оптичного мікроскопа зафіксовано значну неоднорідність їхньої внутрішньої будови (див. рис. 1, а–в), що зумовлено концентричною зональністю окремих кристалів, наявністю овальних, рідше ідіоморфних ядер та включеннями таблитчастої й овальної форми, які розміщені хаотично або вздовж граней призми.

Кристали циркону з *дрібнозернистих гранітів першої фази* переважно коричнево-рожеві, блідо-коричневі, видовжено-призматичні (K_b – від 2 до 5, зрідка > 5), інколи наявні коричневі, зазвичай призматичні (коефіцієнт видовження K_b – 1,5–2,0) індивіди. Огранювання кристалів головно гіацинтового типу, зумовлене комбінацією граней призми та переважно однієї тупої дипіраміди, зрідка виявлені кристали, на вершинках яких фіксують грані гострих дипірамід. Через значну заокругленість вершинок і ребер діагностувати індекси граней без інструментальних досліджень досить важко. На зломі деяких кристалів простежуються “ядра” ясно-рожевого циркону.

Мікроскопічні та електронно-мікроскопічні дослідження зрізів кристалів циркону (див. рис. 1, *г-ж*) підтвердили, що кристали мають складну будову, представлені найчастіше трьома, зрідка двома генераціями цього мінералу:

1) перша генерація формує внутрішню частину циркону й має ідіоморфну призматичну форму (зрідка овальну) з переважно гострокутними вершинами й незначним розвитком тупих граней. У деяких кристалах ядра мають обламані вершинки, на які доростають пізніші генерації циркону (див. рис. 1, *ж*). Цій генерації також властива тонка магматична зональність, яка добре виявляється в катодолюмінесцентних зображеннях і не видима в режимі BSE, а також значна кількість включень;

2) друга генерація доростає на першу й має призматичну форму з гострими вершинами та магматичну зональність, яка, на відміну від циркону першої генерації, добре видима в режимі BSE, проте її нема в катодолюмінесцентних зображеннях. Цій генерації властиво менше включень, які мають ксеноморфну або округлу форму. У деяких кристалах (див. рис. 1, *д*) ця генерація виділяється більшою тріщинуватістю;

3) третя генерація поширена не в усіх кристалах і представлена тонкими наростаннями на вершинах кристалів. Для неї зональність не характерна.

Описані особливості анатомії кристалів дають змогу виділити три генерації циркону та свідчать про часові перерви у кристалоутворенні.

Вміст кристалів циркону в гранітоїдах *Токівського масиву* поступово зменшується від дрібнозернистих (402 г/т) і порфіроподібних (352) їхніх різновидів до нерівномірнозернистих (345 г/т). Середній вміст цього мінералу – 354 г/т, що є найвищим з-поміж інших двопольовошпатових гранітоїдів Середньопридніпровського мегаблока.

Кристали циркону з *дрібнозернистого граніту* напівпрозорі, коричневого та ясно-коричневого забарвлення. Форма уламкова, рідше призматична й видовжено-призматична ($K_b - 1,5-3,0$) з помітними заокругленнями вершин і ребер. В окремих випадках наявні добре ограничені кристали.

Ядра, виявлені у більшості кристалів, займають близько третини їхньої площі й мають дещо вищий показник двозаломлення, ніж оболонка. Ядра ідіоморфні, уламкові та овалоподібні з нерівними краями (рис. 2, *а-в*). Ідіоморфним ядрам властива тонка магматична зональність з кількістю зон від 6 до 12 (див. рис. 2, *б*). Також для них характерна велика кількість включень, які орієнтовані хаотично або вздовж граней ядер. Ядра дещо більш тріщинуваті, ніж оболонки.

Оболонки переважно азональні, лише в деяких індивідах є слабо виражена зональність з двома-трьома зонами. На вершинах оболонок фіксують незначне рекристалізаційне доростання.

Порфіроподібні і нерівномірнозернисті гранітоїди. Кристали циркону обох петротипів за морфологічними й анатомічними рисами подібні. Вони напівпрозорі, ясно-коричневого та коричневого забарвлення (ясніші в центральній частині). Форма їх призматична ($K_b - 1,6-2,4$) та видовжено-призматична ($K_b -$ близько 3).

Грані вершин і ребер помітно заокруглені, проте деякі більші зерна є добре обмеженими.

Ядра містяться в більшості кристалів, вони займають близько третини, а інколи половину їхньої площі. Мають трохи вищий показник двозаломлення, ніж оболонки, а також часто дещо ясніше забарвлення; представлені трьома морфологічними типами (див. рис. 2): ідіоморфні ядра з грубою магматичною зональністю, овальні азональні та ядра ксеноморфної форми (поширені найменше).

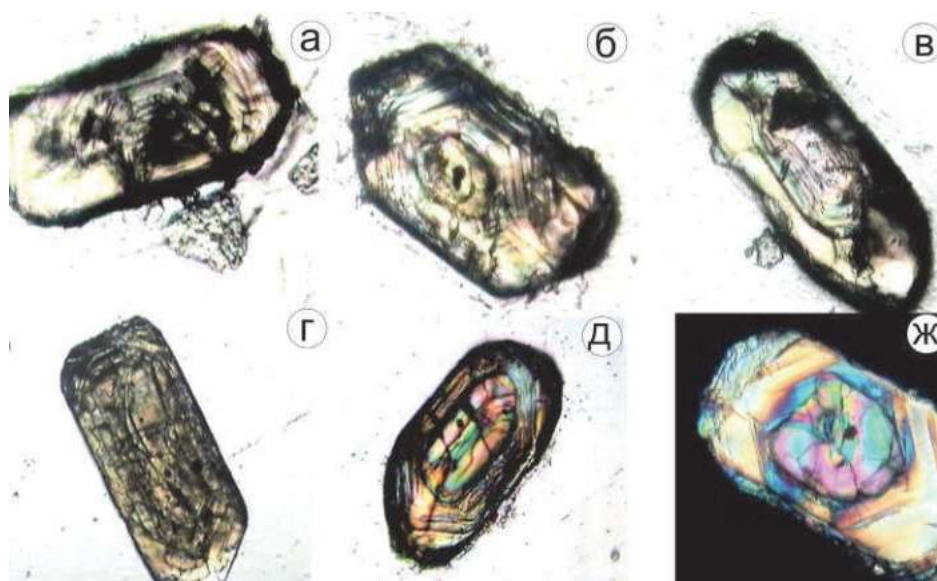


Рис. 2. Морфологічні особливості кристалів циркону з гранітоїдів Токівського масиву.

Зображення, поляризаційний мікроскоп: *a-d* – без аналізатора, $\times 10$; *жс* – з аналізатором, $\times 25$. Дрібнозернистий гранодіорит: *a* – зональний циркон з ядром уламкової форми; *б* – зональний кристал з овалоподібним ядром; *в* – кристал з призматичним зональним ядром, яке має азональну облямівку. Порфіроподібні та нерівномірнозернисті граніти: *г* – призматичний кристал з чіткими наростаннями на вершини оболонок; *д* – кристал з округлим тріщинуватим ядром, яке має тонку зональність; *жс* – кристал із ксеноморфним ядром та облямівкою, яка має слабку зональність.

У деяких індивідах ядра слабо метаміктизовані. У багатьох випадках наявна хаотична й поперечна тріщинуватість. У ядрах є численні дрібні прозорі та непрозорі включення. Прозорі включення округлої, голчастої (очевидно, апатит), рідше призматичної форми, непрозорі – неправильної та округлої.

Оболонки мають магматичну зональність з кількістю зон, що коливається від трьох до семи. На вершинах оболонок простежується незначне рекристалізаційне доростання, що вирізняється за дуже низьким двозаломленням. Включень в оболонках майже нема.

Для гранітоїдів *Орільського масиву* характерний найбільш невитриманий вміст кристалів циркону. Він коливається від 26 до 433 г/т, причому найвищий середній вміст зафіксовано в гранодіоритах третьої фази (430 г/т) і гранітоїдах першої фази (177). Середній вміст циркону в гранітоїдах другої фази поступово зменшується від нерівномірнозернистих гранітів (131) до суттєво лейкократових і пегматоїдних (37 г/т).

Кристали циркону рівномірнозернистих *гранітів першої фази* мають великий розмір, рожеве, коричнево-жовте, сіре і ясно-жовте забарвлення. Великі кристали напівпрозорі, дрібніші переважно прозорі. Форма призматична ($K_b - 1,8-2,5$), у меншій кількості видовжено-призматична ($K_b - 2,6-5,0$) зі слабо заокругленими гранями, які мають достатньо рівну поверхню.

Внутрішня будова індивідів неоднорідна. Центральна частина кристалів інтенсивно метаміктизована, має низьке двозаломлення і сильну ізотропізованість. Подекуди діагностують ідіоморфні форми аморфізованої центральної частини, які поряд з кристалічними оболонками визначені як можливі ядра. Оболонки загалом повторюють форму

центральної частини, однак мають більш розвинуті вершинні грані. Для них характерна слабо виражена зональність.

У *гранітоїдах другої фази* наявні кристали циркону призматичного ($K_b - 1,1-2,5$), рідше – видовжено-призматичного обрису ($K_b - 2,6-3,5$) з добре розвиненими вершинними гранями, поверхня граней гладка, інколи слабо шорстка. Зрідка трапляються кристали зі слабо заокругленими гранями. Індивіди напівпрозорі й прозорі, коричневого, оранжево-коричневого забарвлення, дрібні зерна ясно-коричневі. У кристалах наявні ядра, які добре видно під бінокляром.

Більшість кристалів містить ядра, переважно азональні, овальні, інколи ксеноморфні з нерівними контурами. Вони вирізняються за дещо вищим двозаломленням, тріщинуватістю, рудими плямами озалізнення і більшою кількістю включень. Інколи виявляють ідіоморфні ядра з тонкою магматичною зональністю. Будова оболонок дещо подібна до оболонок у цирконі з лейкогранітів, оболонки мають низьке двозаломлення та слабку тонку зональність.

Серед кристалів циркону з *гранодіоритів третьої фази* виділено три морфологічні типи:

1) великі призматичні, дещо рідше дипірамідальні кристали ($K_b - 1,0-1,8$) з різним ступенем обкатаності граней, найбільш обкатані мають округлу форму без видимих граней. Поверхня граней нерівна. Кристали непрозорі, коричневі й темно-коричневі;

2) дрібніші призматичні, рідше видовжено-призматичні кристали ($K_b - 1,6-3,0$) з гладкішою поверхнею (порівняно з попередніми кристалами). Індивіди напівпрозорі, інколи прозорі, коричневого, жовто- і ясно-коричневого забарвлення;

3) переважно дрібні прозорі кристали ясно-коричневого забарвлення з жовтуватим відтінком. Форма видовжено-призматична ($K_b - 3,3-6,0$).

Внутрішня будова індивідів складна, зумовлена наявністю ідіоморфних і округлих ядер, які вирізняються вищим двозаломленням, тріщинуватістю й оболонками зі слабо вираженою магматичною зональністю. На вершинах простежується незначне рекристалізаційне наростання.

У двослюдяних гранітах *Мокромосковського масиву* вміст кристалів циркону коливається в межах 112–167 г/т, у біотитових гранітах і деяких двослюдяних гранітах – близько 380 г/т. Найнижчий вміст цього мінералу в рожево-сірих гранітах (20 г/т) та пегматитах другої фази (37 г/т).

Гранітоїди першої фази. Кристали циркону в *біотитових гранітах* умовно можна розділити на дві групи:

1) призматичні кристали коричневого забарвлення з дещо заокругленими гранями та пірамідами. Ці кристали майже непрозорі, з матовим, інколи масним полиском. Довжина за $L_4 - 0,3-0,4$ мм, $K_b - 5,2$. Під поляризаційним мікроскопом простежується слабо виражена магматична зональність, а також ідіоморфні ядра з дещо вищими кольорами інтерференції. Також значно рідше трапляються кристали без ядер;

2) призматичні, видовжено-призматичні прозорі й напівпрозорі кристали зі скляним блиском, які мають ясно-коричневе забарвлення, а найменші індивіди безбарвні.

Під поляризаційним мікроскопом видно нечітку магматичну зональність. Кристали містять ідіоморфні ядра широкопризматичної або призматичної форми з високим двозаломленням, інколи дещо іншого морфологічного типу, ніж новоутворений кристал. Межа між ядром і новоутвореним кристалом помітно нерівна. Рідше трапляються індивіди з округлими ядрами.

Серед кристалів циркону двослюдяних гранітів виділено три морфологічні типи:

1) великі кристали коричневого та ясно-коричневого забарвлення, призматичної, рідше видовжено-призматичної форми, з дещо заокругленими вершинами й ребрами (рис. 3, а). Довжина за L_4 – 0,3–0,4 мм, K_B – 4–5. Кристали напівпрозорі, блиск скляний, полиск тьмяний, рідше матовий. Унаслідок незначного озалізнення деякі кристали мають рудий чи рудувато-жовтий колір, інколи вершини забарвлені густіше;

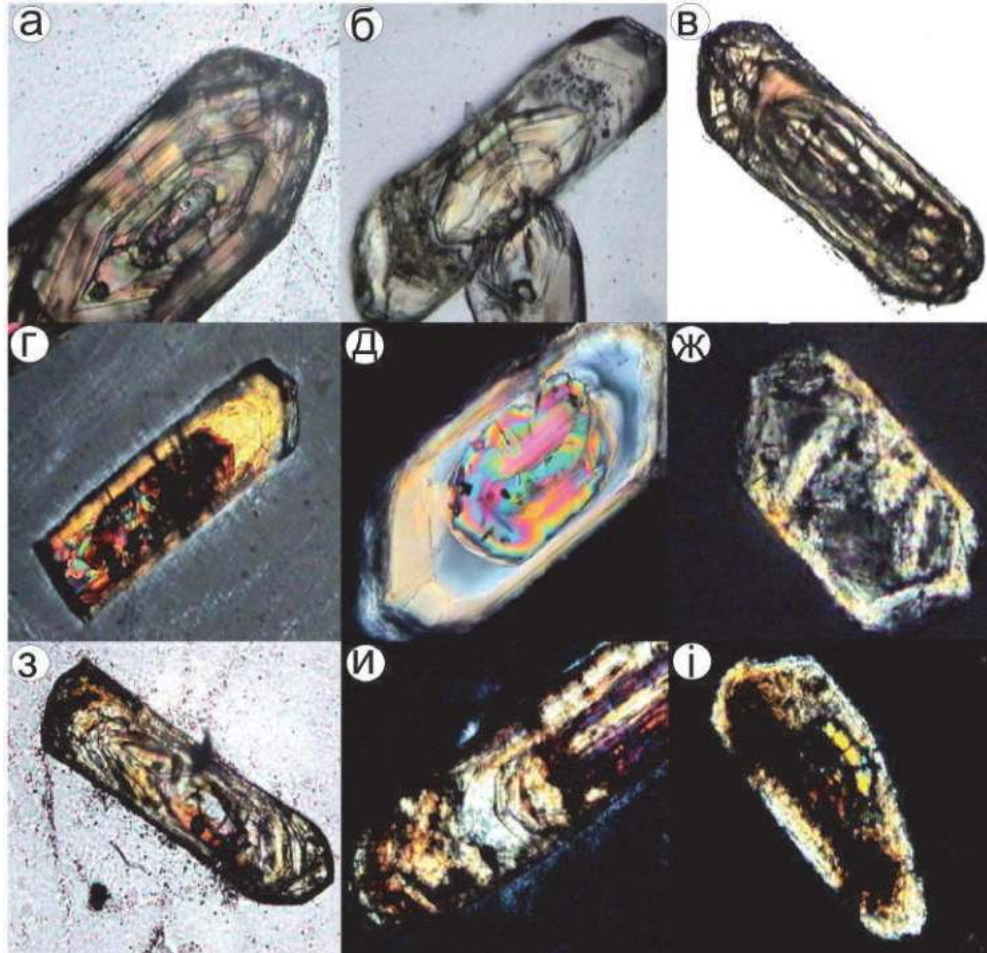


Рис. 3. Морфологічні особливості кристалів циркону з гранітоїдів Мокромосковського масиву.

Зображення: а–в, з – без аналізатора; г–ж, и, і – з аналізатором; а, д – $\times 20$, решта – $\times 10$. Гранітоїди першої фази: а – зональний циркон з рекристалізаційним наростанням на вершини; б–д – гетерогенні кристали з ядрами різної форми; ж – метаміктизований кристал. Гранітоїди другої фази: з, и – гетерогенні зональні кристали з ідіоморфними ядрами; і – кристал із ксеноморфним ядром.

2) дрібніші прозорі та напівпрозорі кристали зі скляним блиском, безбарвні або ясно-коричневі, видовжено-призматичної, рідше призматичної форми. Довжина за L_4 – 0,15–0,30 мм, K_B – 1,9–4,0;

3) добре огранені безбарвні прозорі кристали голчастої форми. Ядра під бінокулярном майже не простежуються.

Ядра азональні, вирізняються за дещо вищим двозаломленням та наявністю більшої кількості включень і займають половину або 2/3 об'єму кристала (див. рис. 3, *а-ж*). За формою виділяють такі морфологічні типи ядер: 1) ідіоморфні ядра, інколи з дещо ліпше розвинутими гранями вершин. Поширені в кристалах усіх типів, проте найчастіше трапляються в кристалах другого й третього типів. Інколи в ядрах зламани вершинки (див. рис. 3, *б-є*); 2) округлі ядра, часто з нерівними межами (див. рис. 3, *д*), більш тріщинуваті, ніж новоутворений циркон (див. рис. 3, *є*). Поширені безбарвні включення голчастої або округлої форми та непрозорі кубічні й округлі включення.

Оболонки зі слабо вираженою зональністю, також містять дрібні включення. Тріщинуватості в них майже нема. На вершини оболонок наростає рекристалізаційний циркон з низькими кольорами інтерференції; включень нема. Деякі кристали ізотропізовані (див. рис. 3, *а*).

Під час дослідження кристалів циркону зі *світло-рожевих гранітів* під бінокулярном виділено два морфологічні типи цього мінералу:

1) напівпрозорі кристали з масним полиском, коричневого кольору (темно-коричневі в центральній частині), довжина за $L_4 - 0,2-0,3$ мм, $K_b - 2$. Форма більшості кристалів призматична, рідше – видовжено-призматична, ребра рівні, поверхня граней нерівна, вершини дещо заокруглені. У середині кристалів є ділянки озалізнення. Наявні також включення ксеноморфної й голчастої форми;

2) дрібніші напівпрозорі кристали ясно-коричневого кольору з рудуватим чи жовтуватим відтінком (інколи густіше забарвлені в центральній частині) або ж безбарвні прозорі. Форма кристалів видовжено-призматична, рідше голчаста, інколи уламкова. Довжина за $L_4 - 0,15-0,30$ мм, $K_b - 4-6$. Індивіди добре ограновані, вершини й ребра дещо заокруглені. Зрідка простежуються включення чорного кольору.

Під поляризаційним мікроскопом видно кристали з ядрами та без ядер. Ядра ідіоморфної, рідше заокругленої форми, з вищими кольорами інтерференції (див. рис. 3, *д*), а також округлої форми. Їм властива значна тріщинуватість. Як ядра, так і новоутворені кристали мають ледь помітну магматичну зональність. У багатьох кристалах простежується ізотропізація різної інтенсивності.

Друга фаза гранітоїдів. Пегматити. Кристали циркону представлені двома морфологічними типами: перший – непрозорі буро-коричневі з матовим полиском, форма переважно уламкова, рідше призматична з заокругленими ребрами й вершинами; другий – кристали призматичної та видовжено-призматичної форми ясно-коричневого, коричневого та ясно-жовтого забарвлення розміром 0,10–0,25 мм у довжину та 0,005–0,010 мм у ширину (довжина за $L_4 - 0,15-0,30$ мм, $K_b - 5-7$). Кристали прозорі, зі скляним блиском, а ті, що потрапляють у першу електромагнітну фракцію, – напівпрозорі. Індивіди добре огранені, мають рівні, рідше заокруглені грані й вершини. На багатьох кристалах помітне рекристалізаційне наростання на дипіраміді.

Під час вивчення зрізів кристалів циркону під поляризаційним мікроскопом виявлено інтенсивну ізотропізацію різної інтенсивності. Більшість кристалів має грубу магматичну зональність. Майже всі кристали містять ядра, серед яких можна виділити такі: ідіоморфні, інколи з гострішими вершинами, ніж у новоутвореному кристалі; переважно округлої, рідше уламкової форми з вищими кольорам інтерференції та з концентричною тріщинуватістю. Характерні переважно для зерен більшого розміру.

Отже, кристали циркону з двопольовошпатових гранітоїдів Середньопридніпровського мегаблока УЩ мають типовий для гранітоїдів призматичний габітус, обрис призматичний і видовжено-призматичний. Внутрішня будова індивідів гетерогенна, зумовлена наявністю оболонки з магматичною зональністю і давніших ядер ідіоморфної та еліпсоподібної форми. Кристали формувалися, головню, під час магматичної стадії, рідше – під час пегматитово-пневматолітової. Як і в більшості гранітоїдів, кількість циркону поступово зменшується від ранніх продуктів кристалізації до пізніх.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Генерационный анализ акцессорного циркона / И. В. Носырев, В. М. Робул, К. Е. Есипчук, В. И. Орса. – М., 1989. – 203 с.
2. Геохронология раннего докембрия Украинского щита. Протерозой / Н. П. Щербак, Г. В. Артеменко, И. М. Лесная [и др.]. – Киев : Наук. думка, 2008. – 240 с.
3. Державна геологічна карта України масштабу 1:200 000, аркуші М-36-XXXVI (Дніпропетровськ). Центральноросійська серія. Пояснювальна записка. – К. : Державний комітет природних ресурсів України, КП “Південькургеологія”, 2007.
4. Кореляційна хроностратиграфічна схема раннього докембрію Українського щита (схема та пояснювальна записка). – К. : УкрДГРІ, 2004.
5. Курило С. І. U-Pb вік, за монацитом, гранітоїдів Орільського масиву (токівський комплекс) / С. І. Курило, Т. І. Довбуш // Міжнар. наук. конф., присвячена 90-річчю акад. НАН України М. П. Щербака : збірник тез. – К., 2014. – С. 77–78.
6. Орса В. И. Гранитообразование в докембрии Среднеприднепровской гранит-зеленокаменной области. – Киев : Наук. думка, 1988.
7. Орса В. И. Петрологія граніто-гнейсового комплексу Середнього Придніпров'я / В. И. Орса. – К. : Наук. думка, 1973. – 172 с.
8. Сукач В. В. Геолого-структурна позиція, формаційна належність та генетичні особливості гранітоїдів демурицького комплексу (Середньопридніпровський мегаблок Українського щита) / В. В. Сукач, С. І. Курило, М. М. Шурко // Геол. журн. – 2014. – № 1.
9. Уран-свинцева радіогеохронологія за цирконом гранітоїдів Кудашівського масиву (Середньопридніпровський мегаблок Українського щита) / Л. М. Степанюк, С. І. Курило, О. М. Пономаренко, О. Б. Бобров // Мінерал. журн. – 2013. – Т. 35, № 1. – С. 23–27.
10. Уран-свинцевий ізотопний вік монациту із двослюдяного граніту Мокромосковського масиву / С. І. Курило, Л. М. Степанюк, О. Б. Бобров [та ін.] // Мінерал. журн. – 2012. – Т. 34, № 1. – С. 63–68.
11. Щербаков И. Петрологія Украинского щита / И. Щербаков. – Львов : ЗУКЦ, 2005. – 366 с.

*Стаття: надійшла до редакції 20.09.2014
прийнята до друку 24.09.2014*

**MAIN MORPHOLOGICAL TYPES OF ZIRCON CRYSTALS
FROM TWO-FELDSPAR GRANITOIDS
OF MIDDLE-DNIEPER MEGABLOCK
OF THE UKRAINIAN SHIELD**

O. Ponomarenko, S. Kurylo, O. Kovalenko

*M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NASU,
34, Acad. Palladin Av., 03142 Kyiv, Ukraine
E-mail: pan@igmof.gov.ua
kurylo.sergiy@yandex.ru*

We describe the main morphological types of zircon crystals from the main petrotypes of granitoids from Kudashivskiy, Tokivskiy, Orilskiy and Mокромосковskiy massifs of Middle-Dnieper megablock (Ukrainian Shield). Complex heterogeneous structure of the majority of crystals has been defined. They were formed in the magmatic stage of magmatic melt crystallization, much less – in pegmatite-pneumatolytic.

Key words: zircon, generational analysis, the core of the crystal, two-feldspar granitoids, Middle-Dnieper megablock, Ukrainian Shield.

**ГЛАВНЫЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ТИПЫ
КРИСТАЛЛОВ ЦИРКОНА
ИЗ ДВУПОЛЕВОШПАТОВЫХ ГРАНИТОИДОВ
СРЕДНЕПРИДНЕПРОВСКОГО МЕГАБЛОКА
УКРАИНСКОГО ЩИТА**

A. Пономаренко, С. Курило, О. Коваленко

*Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н. П. Семеновко НАНУ,
просп. акад. Палладина, 34, 03142 г. Киев, Украина
E-mail: pan@igmof.gov.ua
kurylo.sergiy@yandex.ru*

Охарактеризовано морфологические типы кристаллов циркона из главных петротипов гранитоидов Кудашевского, Токовского, Орильского и Мокромосковского массивов Среднеприднепровского мегаблока Украинского щита. Определено сложное гетерогенное строение большинства кристаллов, которые образовались в магматическую стадию кристаллизации магматического расплава, значительно реже – в пегматит-пневматолитовую.

Ключевые слова: циркон, генерационный анализ, ядро кристалла, двуполевошпатовые гранитоиды, Среднеприднепровский мегаблок, Украинский щит.

УДК 549.612.2:548.539

РАДІАЦІЙНО ОКИСНЕНЕ ЗАЛІЗО В СТРУКТУРІ ТУРМАЛІНУ ТА ЙОГО ТЕРМІЧНА СТІЙКІСТЬ

В. Іваницький, О. Гречановська, О. Брик, Е. Польшин, Ю. Галабурда

*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України,
просп. акад. Палладіна, 34, 03680 м. Київ-142, Україна
E-mail: e.grechanovskaya@gmail.com*

Методами месбауерівської спектроскопії та рентгенівського аналізу вивчено вплив гамма-опромінення й подальшої термічної обробки на стан заліза в структурі турмаліну і параметри його елементарної комірки. З'ясовано, що опромінення турмаліну приводить до радіаційно-хімічного окиснення заліза, яке супроводжується анізотропним зменшенням параметрів елементарної комірки, розміру октаєдрів та впорядкованості структури, а також зростанням її дефектності. Прожарювання опроміненого турмаліну до 500 °С зумовлює відновлення радіаційно-окисненого заліза і зростання його концентрації до рівня, близького до неопроміненого взірця. Це супроводжується зростанням параметрів елементарної комірки, розміру октаєдрів і впорядкованості структури. Подальше прожарювання взірця до 800 °С спричиняє значне окиснення всіх іонів Fe²⁺, унаслідок чого структурні параметри турмаліну знижуються. Отримані результати важливі для діагностики й визначення концентрації радіаційно-окисненого заліза в опроміненних взірцях турмаліну, удосконалення розшукових критеріїв на радіоактивні елементи, оцінки експлуатаційних характеристик захисних споруд і природних геологічних формацій, які використовують для захоронення радіоактивних відходів.

Ключові слова: турмалін, шерл, месбауерівська спектроскопія, рентгенівський аналіз, γ-опромінення, параметри елементарної комірки, радіаційно-окиснене залізо, радіоактивні елементи, радіоактивні відходи.

Турмалін – значно поширений у природі боросилікат, утворення якого пов'язують з пневматолітовими й гідротермальними процесами. Він трапляється в гранітах, гранітних пегматитах і грейзенах як продукт кристалізації флюїдів пізньої стадії та (чи) їхніх реакцій з породами більш ранньої стадії існування. У метаморфічних породах він є продуктом борового метасоматозу чи перекристалізації боровмісних осадів. Турмалін – типоморфний мінерал для оловорудних родовищ каситерито-силікатної формації, який кристалізується протягом усього рудного процесу [1]. Його склад та кристалохімічні особливості структури – чутливий індикатор фізико-хімічних параметрів рудного процесу. Співвідношення Fe³⁺/Fe²⁺ та ступінь упорядкування кристалічної структури природного турмаліну – типоморфні ознаки, що визначають склад і температуру середовища мінералоутворення [4]. У промисловості турмалін застосовують як термо- та п'єзоелектричну сировину. Його кольорові прозорі різновиди використовують як самоцвіти. Колір турмаліну залежить від дози його природного опромінення й температури нагрівання. Як поширений мінерал, турмалін може бути складовою геологічних формацій, пов'яза-

них із захороненням радіоактивних відходів. Практичне застосування турмаліну потребує накопичення інформації про стабільність (або змінність) його конституційних характеристик у різних умовах зовнішнього впливу, у тім числі за умов радіаційного й термічного навантаження.

Структура турмаліну. Склад турмаліну змінюється в широких межах: від крайнього магнезійного члена (дравіту) до крайнього залізного (шерлу) і крайнього алюмінієвого (ельбаїту) і може бути виражений такою загальною формулою: $XY_3Z_6(BO_3)_3[Si_6O_{18}](OH,F)_4$, де X – катіони Na^+ , які частково заміщуються Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} чи вакансією; Y – катіони Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} чи Li^+ , а Z – переважно Al^{3+} чи Fe^{3+} .

Турмалін – кільцевий силікат з ромбоєдричною елементарною коміркою, належить до тригональної сингонії з просторовою групою $R3m$ (C_{3v}^5). В основі його структури (рис. 1) є шестичленні кільця $(SiO_4)^4-$, які вздовж осі симетрії третього порядку (вісь подовження кристалу) чергуються з трикутними групами $(BO_3)^3-$ [16, 18].

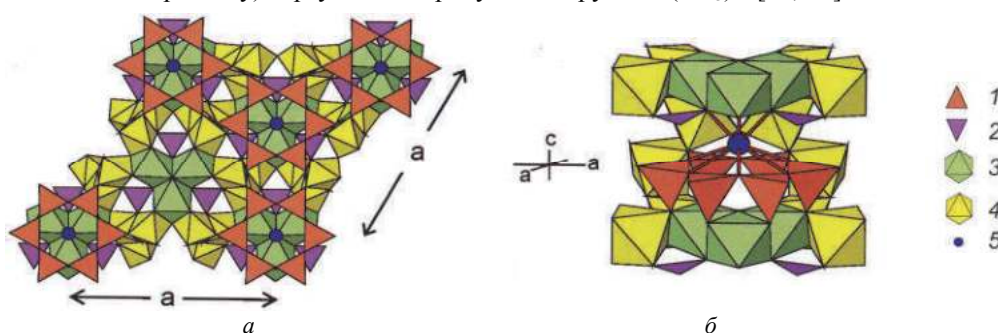


Рис. 1. Кристалічна структура турмаліну [18]:

a – проекція в площині (001); b – загальний вигляд; 1 – TO_4 ; 2 – BO_3 ; 3 – YO_6 ; 4 – ZO_6 ; 5 – X .

Октаєдричні позиції катіонів Y розміщені всередині кільця, вони зв'язують кільця в колонку. Позиції Z разом з трьома гідроксильними групами розміщені з зовнішнього боку кожного кільця й поєднують сусідні колонки. Катіони X разом з четвертою гідроксильною групою розташовані в центрі кільця на осі третього порядку. Катіони Fe заселяють дві нееквівалентні октаєдричні позиції Y (b) і Z (c), координація яких становить $4O^{2-}$, $2OH^-$ і $5O^{2-}$, $1OH^-$, відповідно [1, 6, 9–11, 22, 23].

Перші схеми розподілу йонів заліза різної валентності по нееквівалентних структурних позиціях турмаліну ґрунтувались на їхній можливості заселяти обидві октаєдричні позиції залежно від складу мінералу й умов його утворення та еволюції [1, 6, 11, 14]. Кожній структурній позиції, заселеній іонами Fe^{2+} чи Fe^{3+} , у сумарному месбауєрівському спектрі (МС) турмаліну відповідав свій дублет квадрупольного розщеплення, відносна інтенсивність якого слугувала мірою заселення цієї позиції. Іноді прояв багатодублетності спектрів заліза пов'язували з впливом на його стан різного складу Mg -комплексів ближнього оточення [9].

Дослідження турмаліну різного складу та генезису з використанням месбауєрівської та оптичної спектроскопії [8, 15, 17, 20, 21] дали змогу виявити існування електронного обміну (делокалізації електронів) між іонами Fe^{2+} та Fe^{3+} .

Ранні дослідження впливу гамма-випромінювання на структуру Fe -вмісного турмаліну з використанням месбауєрівської спектроскопії засвідчили, що в разі опромінення

взірця невеликими дозами ($3,5 \cdot 10^6$ Гр) відбувається часткове відновлення катіонів Fe^{3+} , а в разі опромінення більшими – часткове їх окиснення [8]. З підвищенням температури експозиції простежувалися зміни в спектрах, що свідчить про активацію електронного обміну між іонами Fe^{2+} і Fe^{3+} , дислокованими в Z- та Y-октаедрах, через наявні генетично успадковані й радіаційно-індуковані дефекти в ближньому лігандному оточенні йонів заліза. Після опромінення взірців турмаліну електронами з енергією 2 МеВ у їхній структурі відбувається часткове окиснення Fe^{2+} [21]. З підвищенням температури взірців, так само, як і в разі опромінення, фіксують зростання інтенсивності дублету, пов'язаного з електронним обміном між іонами Fe^{2+} , які заміщують Al^{3+} в октаедрах, і аніонними вакансіями, що утворюються у випадку цих заміщень. Обчислене значення енергії активації процесу електронного обміну становить 0,01–0,03 еВ.

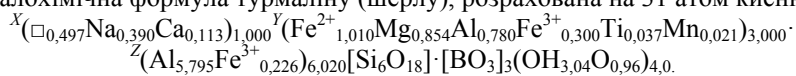
З'ясовано, що в разі ПЧ-опромінення турмаліну відбувається зміна інтенсивності, збільшення квадрупольного розщеплення та півширини ліній дублетів, що відповідають транс(Z)-станам і станам заліза зі змінною валентністю [19]. Такі зміни пояснили переходом між *цис*- і *транс*-положеннями за допомогою індукованого протонного обміну та електронним обміном між Fe^{2+} і Fe^{3+} у *цис*(Y)-положеннях.

Як бачимо, висновки праць, пов'язаних із впливом різних видів опромінення на стан заліза зі змінною валентністю, мають суб'єктивний характер і однозначно не пояснюють механізму електронного обміну.

Наша мета – вивчення впливу гамма-опромінення на кінетику радіаційно-хімічного окиснення заліза та параметри елементарної комірки (ПЕК) структури турмаліну, термічної стійкості радіаційно-окисненого заліза та радіаційно-індукованих змін ПЕК.

Взірці та методи дослідження. Досліджено турмалін із Сорокінської тектонічної зони (правий борт р. Буртичія) Приазов'я, що має такий склад, %: SiO_2 – 35,40; TiO_2 – 0,29; Al_2O_3 – 35,27; Fe_2O_3 – 4,17; FeO – 7,21; MnO – 0,15; MgO – 3,42; CaO – 0,63; Na_2O – 1,20; H_2O^+ – 1,92; Ba_2O_3 – 10,11; сума – 99,77 (K_2O та H_2O^- не визначали).

Кристалохімічна формула турмаліну (шерлу), розрахована на 31 атом кисню, така:



У ході дослідження впливу опромінення на структуру і властивості турмаліну використано такі методи: месбауерівська спектроскопія (ядерний гамма-резонанс) на ядрах ^{57}Fe – для контролю за валентним станом заліза, розподілом його по нееквівалентних позиціях у структурі турмаліну; рентгенівський аналіз – для прецизійного вимірювання параметрів елементарної комірки взірців турмаліну.

Гамма-опромінення взірців виконано на установці УК-250000. Фіксовані дози опромінення D становили, Гр $\cdot 10^8$: 2,13, 3,38, 4,15, 7,04, 9,08 і 10,22 за середньої потужності опромінення P 36 Гр/с. Такі дози зіставні з нагромаджуваними мінералами на радіаційних рудопроявах у геологічних масштабах часу.

МС вихідного та опроміненіх фіксованими дозами взірців турмаліну отримано за кімнатної температури експозиції на спектрометрі, що працює в режимі постійних прискорень, з використанням джерела ^{57}Co в матриці Rh. Для інтерпретації МС спектрів використано програму Distri, яка дала змогу визначити в сумарних МС імовірність розподілу ізомерних зсувів і за їхніми максимумами виявити у структурі спектрів окремі лінії поглинання та їхнє розташування на шкалі каналів.

Для апроксимації сумарних спектрів використано програму Univem2, що реалізує метод найменших квадратів.

Рентгенівський аналіз виконано на дифрактометрі ДРОН-2 (мідне випромінювання, $\text{Cu}_{K\alpha} = 0,154178$ нм). Знімання взірців проводили зі швидкістю 0,5 град./хв в інтервалі кутів 25–75° 2 θ . Як еталон використовували високочистий кремній ($a = 0,3571$ нм).

Розмір октаедричних позицій Y та Z і структурну впорядкованість досліджуваних природних, опромінених та прогрітих взірців турмаліну розраховували з використанням таких залежностей:

$$\begin{aligned}dZ &= 0,323c - 0,0392; \\dY &= 0,752a - 0,6098 - 2dZ; \\S &= 8,772 (1 - dZ/dY),\end{aligned}$$

де dZ і dY – розмір октаедрів; S – структурна впорядкованість взірців турмаліну [2].

Взірці прожарювали в трубчастій електропечі на повітрі протягом 1 год за фіксованої температури T в інтервалі від 150 до 800 °С (через 50 °С). Для вимірювання також використовували взірець, прогрітий в умовах хроматографії до кінцевої температури піролізу 850 °С.

Месбауерівська спектроскопія. Методом месбауерівської спектроскопії досліджено вплив гамма-випромінювання на стан заліза в структурі турмаліну та термічну стійкість радіаційно-окисненого заліза в його структурі. МС вихідного та опромінених фіксованими дозами взірців турмаліну (уже математично опрацьовані) показані на рис. 2.

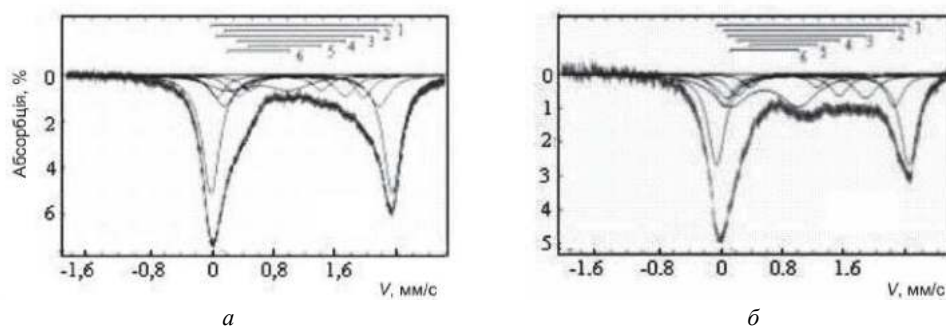


Рис. 2. МС вихідного (а) і опроміненого ($D = 10,22 \cdot 10^8$ Гр) (б) турмаліну, дублети:

1 – Fe^{2+} (Y); 2 – Fe^{2+} (Z); 3 – $\text{Fe}_1^{2.n+}$; 4 – $\text{Fe}_2^{2.n+}$; 5 – $\text{Fe}_3^{2.n+}$; 6 – Fe^{3+} (Y).

Як бачимо, між добре розрізненими лініями поглинання в інтервалі низьких і високих швидкостей зафіксована широка смуга. Визначено шість дублетів квадрупольного розщеплення, наближені параметри яких застосовані для апроксимації сумарних спектрів. Результати розділення МС на складові дублети показано на рис. 2. Схеми розподілу катіонів заліза по нееквівалентних позиціях структури турмаліну та інтерпретацію виділених дублетів ми прийняли аналогічними до прийнятих у цитованій праці з месбауерівської спектроскопії турмаліну [15]. Наприклад, дублети 1 і 2 (див. рис. 2, а) з максимальними значеннями квадрупольного розщеплення ($\Delta = 2,41$ і $2,06$ мм/с) були поставлені у відповідність резонансному поглинанню на ядрах іонів Fe^{2+} в октаедричних Y - і Z -позиціях, відповідно, а дублет б з мінімальним значенням розщеплення ($\Delta = 0,96$ мм/с) – іонів Fe^{3+} в Y -, Z -позиціях. Переважна інтенсивність дублету 1 порівняно з 2 свідчить про переважну заселеність іонами Fe^{2+} позиції Y . Дублети 3–5, що розташовані між високошвидкісними піками Fe^{3+} та Fe^{2+} і мають проміжні між іонами заліза різної валент-

ності значення ізомерного зсуву ($\delta = 1,19-1,10$ мм/с) і $\Delta = 1,95-0,96$ мм/с, відповідають поглинанню на ядрах іонів Fe^{3+} і Fe^{2+} , які пов'язані електронним обміном. Наявність у МС турмаліну трьох останніх дублетів зумовлена структурною нееквівалентністю пар іонів заліза, що беруть участь в електронному обміні. Енергія активації процесу електронного обміну між іонами заліза різної валентності пропорційна до частоти коливань ґратки, температури та відносного часу перебування делокалізованого електрона в позиції з нижчим потенціалом [15]. Значення потенційного бар'єра перенесення заряду значно залежить від відстані між катіонами Fe^{2+} і Fe^{3+} , у яких відбувається електронний обмін, від міжатомних відстаней О–О усіх можливих пар, що мають спільні ребра октаєдрів [7]. Порівняно висока енергія активації для турмаліну свідчить про те, що електронний обмін відбувається між структурно нееквівалентними позиціями.

Зазначимо, що під час аналізу валентного складу заліза в турмаліні ми виходили з припущення, що електронний обмін є процесом взаємодії двох катіонів заліза різної валентності. Відповідно до прийнятого постулату, внески йонів Fe^{2+} і Fe^{3+} , розраховані з дублетів $\text{Fe}_1^{2.n+}$, $\text{Fe}_2^{2.n+}$ та $\text{Fe}_3^{2.n+}$, визначали поділом їхніх площ навпіл. Сумарні внески Fe^{2+} та Fe^{3+} у МС турмаліну розраховували як суми площ дублетів $\text{Fe}^{2+}(Y)$, $\text{Fe}^{2+}(Z)$ і $\text{Fe}^{3+}(Y, Z)$, відповідно, та половини площ дублетів $\text{Fe}_1^{2.n+}$, $\text{Fe}_2^{2.n+}$ і $\text{Fe}_3^{2.n+}$. За припущення рівності ймовірностей коефіцієнтів резонансного поглинання йонів різної валентності в усіх нееквівалентних положеннях значення відносних площ окремих дублетів спектра S еквівалентні концентраціям іонів заліза n у стані, що відповідає цьому дублету. Визначений таким способом внесок іонів Fe^{3+} у спектр вихідного взірця становив 24,9 %, а відношення сумарних площ дублетів Fe^{3+} до $\text{Fe}^{2+} - 0,332$. Залежність концентрації іонів заліза різної валентності в нееквівалентних структурних позиціях турмаліну від дози його опромінення показано на рис. 3.

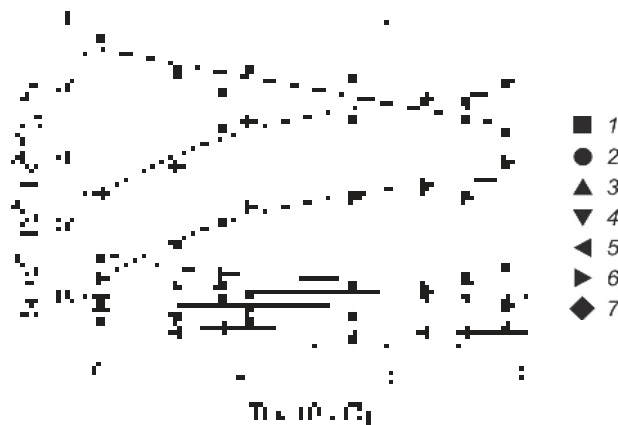
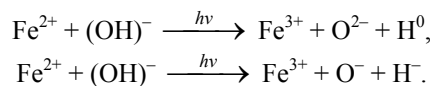


Рис. 3. Залежність концентрації різновалентного заліза в нееквівалентних структурних позиціях іонів турмаліну від дози опромінення:
1 – $\text{Fe}^{2+}(Y)$; 2 – $\text{Fe}^{2+}(Z)$; 3 – $\text{Fe}_1^{2.n+}$; 4 – $\text{Fe}_2^{2.n+}$; 5 – $\text{Fe}_3^{2.n+}$; 6 – $\text{Fe}^{3+}(Y, Z)$; 7 – $\text{Fe}^{3+}(S)$.

Зі збільшенням дози опромінення простежується зменшення концентрації йонів Fe^{2+} в обох структурних позиціях та, відповідно, збільшення в них Fe^{3+} . Ці зміни пов'язані з процесами окиснення заліза в структурі турмаліну під впливом опромінення. На деяких

стадіях опромінення за високих значень дози залежності $n(\text{Fe}^{3+}) = f(D)$ виходять на насичення, що пояснюють зрівноваженням кількості актів окиснення заліза та його відновлення (рекомбінації). Криві концентрацій Fe^{2+} і Fe^{3+} описувані експоненціальними залежностями. Зміни концентрації йонів заліза різної валентності є результатом збудження випромінюванням реакції їхнього радіаційно-хімічного окиснення за такими можливими схемами:



Кількість пар різновалентних іонів заліза, які пов'язані електронним обігом, практично не змінюється. Це може бути зумовлено тим, що йони Fe^{2+} , які беруть участь в електронному обміні, енергетично стабільніші порівняно з іонами Fe^{2+} , ближніми сусідами яких є катіони з незмінною валентністю.

Стійкість радіаційно-окисненого заліза в разі нагрівання опроміненого взірця ($D = 11,37 \cdot 10^8$ Гр) за даними месбауерівської спектроскопії показано на рис. 4, а. Як бачимо, після нагрівання взірця до $T \sim 500$ °С простежується зменшення концентрації Fe^{3+} до значення, близького до вихідного взірця, що може бути пов'язане з процесом термічного відновлення радіаційно-окисненого заліза. Наочніше та з меншим розкидом експериментальних точок це видно на рис. 4, б, який відображає залежність співвідношення інтенсивностей лівого та правого піків МС від температури прожарювання взірців. Зазначимо, що лівий пік відповідає за сумарне резонансне поглинання на ядрах іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} , тоді як правий – тільки Fe^{2+} .

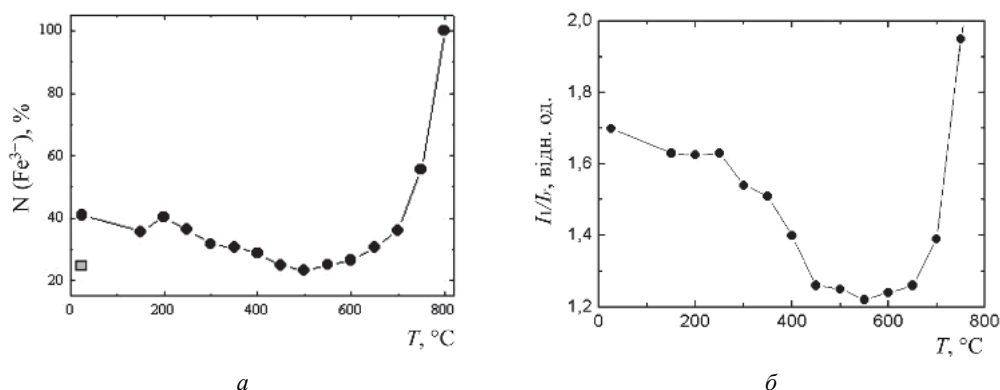


Рис. 4. Залежність концентрації Fe^{3+} у структурі опроміненого турмаліну (а, квадратик – вихідний взірець) та співвідношення пікових інтенсивностей лівого й правого піків його МС (б) від температури прожарювання.

Часткове відновлення заліза зафіксовано в опроміненому турмаліні ($D = 9,08 \cdot 10^8$ Гр) в разі його прогрівання до 850 °С за умов газової хроматографії. Аналогічне явище термічного відновлення радіаційно-окисненого заліза спостерігали в структурах Fe- і OH-вмісних амфіболів [5, 13] та кордієриту [24]. Опромінення кордієриту приводило до окиснення Fe^{2+} , що пов'язано з перерозподілом електронів. У літературі розглядають також інші бачення механізму відновлення Fe^{3+} [3, 13, 19].

Здатність радіаційно-окисненого заліза до термічного відновлення – типоморфна ознака взірців турмаліну, які зазнали впливу радіаційних полів. Термічне відновлення радіаційно-окисненого заліза і визначення його концентрації з використанням методу месбауерівської спектроскопії – методична розробка діагностики й визначення вмісту тривалентного заліза.

У випадку подальшого нагрівання взірця від 500 до 800 °С простежується зростання концентрації Fe^{3+} до 100 %, що можна пояснити процесом термічного окиснення заліза. Справді, під час попереднього вивчення термічних перетворень у структурі турмаліну методом месбауерівської спектроскопії з'ясовано [12], що процес окиснення Fe^{2+} відбувається в інтервалі 500–900 °С і закінчується розкладанням структури. Окиснення Fe^{2+} відбувається переважно в позиції $Y(b)$.

Рентгенівські дослідження. Методом рентгенівського аналізу досліджено вплив опромінення на параметри елементарної комірки та впорядкованість структури турмаліну, а також термічну стійкість структури опромінених взірців турмаліну та їхню впорядкованість у разі нагрівання.

Отримані результати засвідчують, що зростання дози опромінення супроводжується зміною конфігурації октаедричних залізовмісних позицій Y і Z (рис. 5). Розмір першої з них зменшується від 0,2058 у неопроміненому взірці до 0,2037 у максимально опроміненому ($D = 9,08 \cdot 10^8$ Гр).

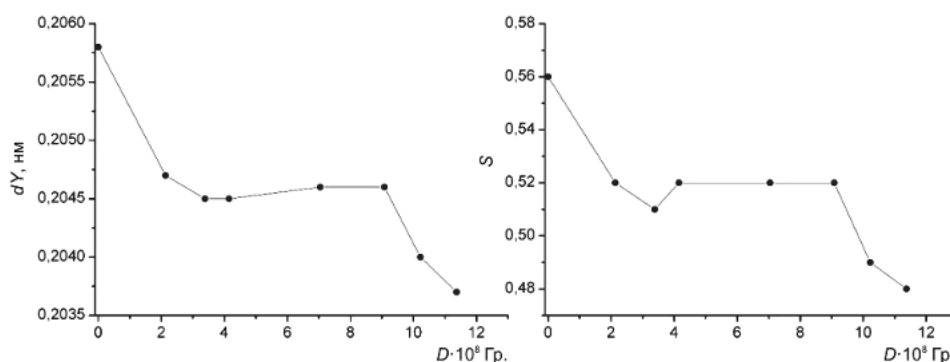


Рис. 5. Залежність розміру позиції Y та впорядкованості турмаліну від дози його опромінення.

Стискання октаедрів Y відбувається в напрямі c . Атоми кисню в вершинах октаедрів зміщуються в бік осі третього порядку, що приводить до згинання шестичленних тетраедричних кілець. Кожний тетраедр витягується в напрямі c [16]. Суттєве стискання переважно заповнених Fe^{2+} позицій Y та зростання дефектності структури може бути пов'язане з процесом радіаційного окиснення $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Розміри ж октаедричної позиції Z у процесі опромінення змінюються значно менше. Як бачимо з рис. 5, структурна впорядкованість у цьому разі знижується від 0,56 для вихідного взірця до 0,48 для опроміненого максимальною дозою.

На рис. 6 показано залежність параметра a та об'єму V від дози опромінення турмаліну. Опромінення мінералу супроводжується анізотропним скороченням ПЕК, тобто параметри a та V зменшуються на 0,0023 нм і 0,0044 нм³, відповідно, а параметр c практично не змінюється. Отже, ґратка турмаліну відгукується на радіаційний вплив пере-

важно зміною параметрів у площині, у якій дислоковані структуроутворювальні катіони заліза зі змінною валентністю та аніони $(\text{OH})^-$, здатні через перерозподіл заряду під час окиснення Fe^{2+} забезпечити електронейтральність ґратки відповідно до наведених вище схем. Графічну залежність параметрів a та V від дози опромінення описують експоненційними рівняннями першого порядку:

$$a = 0,0024 \cdot \exp(-D/2,617E8) + 1,5943;$$

$$V = 0,0044 \cdot \exp(-D/2,313E8) + 1,5787.$$

Досліджено термічну стійкість структури опроміненого ($D = 11,37 \cdot 10^8$ Гр) турмаліну в разі його прожарювання протягом 1 год за кожної фіксованої температури до 800°C . Графічну залежність зміни параметрів a та V структури турмаліну від температури його прожарювання показано на рис. 7.

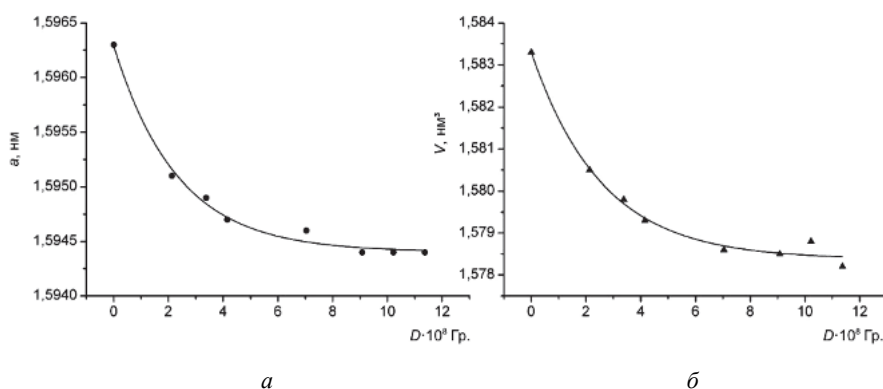


Рис. 6. Залежність ПЕК a (а) та V (б) від дози опромінення турмаліну.

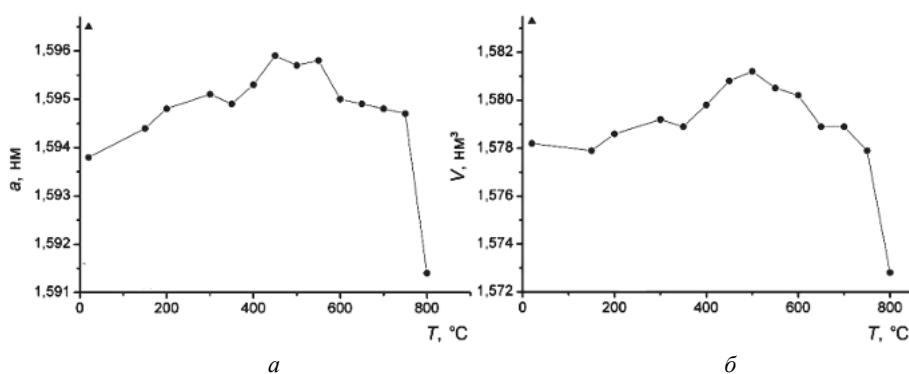


Рис. 7. Залежність ПЕК a (а) та V (б) опромінених ($D = 11,37 \cdot 10^8$ Гр) взірців турмаліну від температури прожарювання (чорний трикутник – вихідний взірець).

Під час нагрівання досліджуваного взірця до 500°C фіксують збільшення значень параметра a від $1,5938$ нм у структурі опроміненого непрожареного взірця до $1,5957$ нм у структурі прожареного, а об'єму V – від $1,5782$ до $1,5812$ нм³ (див. рис. 7). Розраховані розміри октаедрів Y у цьому випадку зростають з $0,2037$ до $0,2057$ нм, а впорядкованість структури S – з $0,48$ до $0,57$ (рис. 8).

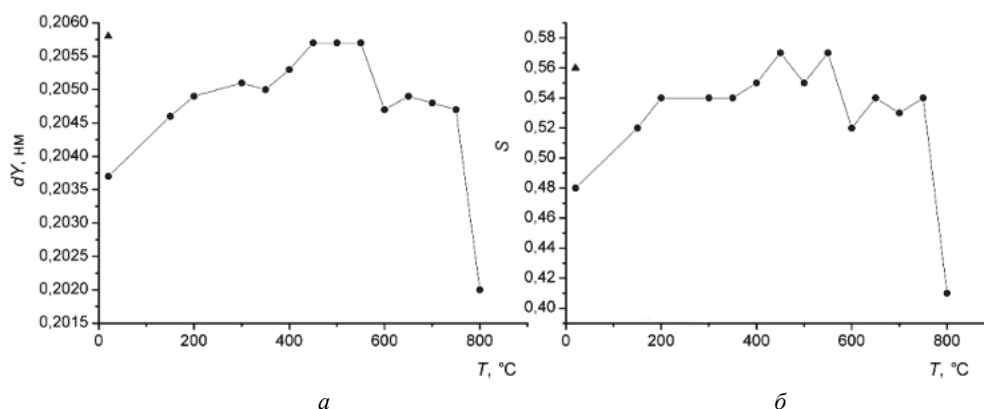


Рис. 8. Залежність розміру позиції Y (а) та впорядкованості S (б) опроміненних ($D = 11,37 \cdot 10^8$ Гр) взірців турмаліну від температури прожарювання (чорний трикутник – вихідний взірець).

Тобто значення всіх контрольованих параметрів опроміненого взірця турмаліну після прожарювання досягають рівня вихідного неопроміненого взірця. Ефект можна пояснити термоактивацією процесів відновлення радіаційно-окисненого заліза і збільшенням концентрації іонів Fe^{2+} з більшим іонним радіусом.

Подальше нагрівання вище температури 500 °С приводить до поступового зменшення параметра a й об'єму V елементарної комірки. За температури 800 °С відбувається різке зменшення параметра a до 1,5914 нм, упорядкованості структури S до 0,41 та зростання її дефектності (див. рис. 8). У цьому разі розмір октаедра Y зменшується від 0,2057 до 0,2020 нм. Зменшення значень контрольованих параметрів і спотворення октаедричної позиції є наслідком збудження в структурі процесів термічного окиснення попередньо відновленого заліза $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. Розмір октаедричної позиції Z , мало заселеної катіонами заліза, майже не змінюється.

Термічна обробка опроміненого взірця до 850 °С, дослідженого за умов газової хроматографії, супроводжується наближенням контрольованих параметрів до їхніх значень для вихідного взірця. Ефект пов'язують зі збільшенням у структурі концентрації термічно відновленого радіаційно-окисненого заліза. Подібні зміни окиснювально-відновлюваних станів заліза та зумовлених ними змін ПЕК під впливом радіаційних і термічних обробок ми спостерігали і в структурі амфіболів [5, 13].

Отже, вплив гамма-опромінення на стан заліза в структурі турмаліну виявляється в активації процесів його радіаційно-хімічного окиснення в обох нееквівалентних октаедричних позиціях. Сумарний вміст Fe^{3+} за даними месбауерівської спектроскопії в разі опромінення максимальною дозою ($D = 11,37 \cdot 10^8$ Гр) збільшується з 25 до 38 %. Термічна обробка опроміненого взірця до ~ 500 °С приводить до відновлення радіаційно-окисненого заліза до рівня, близького вихідному взірцю. Використання цієї процедури обробки може слугувати методичною розробкою для діагностики радіаційно-окисненого заліза і визначення його концентрації у взірцях турмаліну, які зазнали впливу природних і експериментальних радіаційних полів. Аналогічне явище термічного відновлення радіаційно-окисненого заліза ми спостерігали також у структурах Fe- і OH-вмісних амфіболів [5, 13]. Мінімальна температура відновлення радіаційно-окисненого заліза, а та-

кож кінетика процесу відновлення за цієї температури залежать від складу взірця. Здатність радіаційно-окисненого заліза до термічного відновлення – типоморфна ознака взірців турмаліну, які зазнали впливу опромінення.

Рентгенівськими дослідженнями з'ясовано, що опромінення взірців турмаліну супроводжується анізотропним скороченням ПЕК, коли параметри a та V зменшуються, а c практично не змінюється. Тобто ґратка турмаліну відгукується на радіаційний вплив переважно зміною параметрів у площині, у якій дислоковані структуроутворювальні катіони заліза зі змінною валентністю та аніони $(OH)^-$, здатні через перерозподіл заряду в разі окиснення Fe^{2+} забезпечити електронейтральність ґратки. Суттєве стискання переважно заповнених Fe^{2+} позицій Y , зниження структурної впорядкованості та зростання дефектності структури пояснюють процесом радіаційного окиснення $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ в октаедричних позиціях взірців турмаліну.

У разі нагрівання опроміненого турмаліну до $T = 500$ °C відбувається збільшення значень ПЕК a і V до рівня, близького до вихідного неопроміненого взірця. У цьому випадку розмір октаедрів Y та впорядкованість структури зростають і наближаються до значень вихідного неопроміненого взірця. Ефект можна пояснити процесом відновлення структурного радіаційно-окисненого заліза і збільшенням концентрації йонів Fe^{2+} з більшим іонним радіусом.

Подальше нагрівання вище температури 500 °C приводить до поступового зниження ПЕК a і V . За температури 800 °C відбувається різке зниження параметра a , розміру октаедра Y , упорядкованості структури S та зростання її дефектності. Зменшення значень контрольованих параметрів і спотворення октаедричної позиції є наслідком процесу термічного окиснення попередньо відновленого заліза $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. Розмір октаедричної позиції Z , мало заселеної катіонами заліза, майже не змінюється.

Отримані результати можна використовувати як розшукові критерії на радіоактивні елементи, для діагностики й визначення концентрації радіаційно-окисненого заліза в опроміненних взірцях турмаліну, опису процесів генезису мінералів в умовах сумісного впливу термічної та радіаційної енергій, а також оцінки експлуатаційних характеристик захисних споруд і природних геологічних формацій, які використовують для захоронення радіоактивних відходів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Гореликова Н. В. Распределение ионов железа в структуре турмалинов по данным мессбауэровской спектроскопии / Н. В. Гореликова, Ю. Д. Перфильев, Н. М. Бабешкин // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. – 1976. – Ч. 105, вып. 4. – С. 418–427.
2. Горская М. Г. Моделирование структуры турмалинов по параметрам элементарной ячейки / М. Г. Горская, О. В. Франк-Каменецкая, В. А. Франк-Каменецкий // Методы дифракционных исследований кристаллического материала. – Новосибирск : Наука, СО, 1989. – С. 119–130.
3. Дослідження природи забарвлених геліодорів із Забайкалля / М. М. Таран, О. М. Платонов, А. М. Калініченко, О. С. Поваренних // Доп. АН УРСР. Сер. Б. – 1978. – № 5. – С. 415–419.
4. Зависимость состава и физических свойств турмалина от условий его образования / В. И. Кузьмин, Н. В. Добровольская, Л. С. Солнцева, В. В. Коровушкин // Научные

- основы и практика использования типоморфизма минералов : 11 съезд ММА : материалы. – М., 1980. – С. 97–102.
5. Исследование кинетики процессов термического восстановления радиационно-окисленного железа в рибеките (по данным ЯГР- и ИК-спектроскопии) / В. П. Ива- ницкий, Е. А. Ильченко, Г. В. Легкова [и др.] // Минерал. журн. – 2004. – Т. 26, № 4. – С. 45–55.
 6. Исследование кристаллохимических особенностей турмалинов месторождения кас- ситерит-силикатной формации / Г. Н. Гончаров, В. В. Гавриленко, А. А. Калямин, А. В. Калямин // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. – 1985. – Ч. 114, вып. 5. – С. 594–599.
 7. Литвин М. А. Оптические спектры и окраска породообразующих амфиболов / М. А. Литвин, А. Н. Платонов, В. М. Хоменко. – Киев : Наук. думка, 1992. – 184 с.
 8. Мессбауэровские исследования γ -облученных железистых эльбаитов / И. Е. Воскре- сенская, В. В. Коровушкин, Б. М. Моисеев, М. Н. Шипко // Кристаллография. – 1979. – Т. 24, вып. 4. – С. 835–837.
 9. Неэквивалентные положения ионов железа и электронно-ядерные взаимодействия в турмалинах / В. Ф. Белов, В. В. Коровушкин, А. Ф. Белов [и др.] // Физика тв. тела. – 1974. – Т. 16, № 3. – С. 2410–2411.
 10. О влиянии условий кристаллизации на распределение Al, Fe (Mg) в октаэдрических позициях структуры турмалина / А. С. Лебедев, С. В. Каргальцев, В. И. Кузьмин, В. В. Коровушкин // Минерал. журн. – 1990. – Т. 12, № 1. – С. 24–33.
 11. Оптические и мессбауэровские спектры железа в турмалинах / А. С. Марфунин, А. Р. Мкртчян, Г. Р. Наджарян [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. геол. – 1970 – № 2. – С. 146–150.
 12. Перфильев Ю. Д. Изучение окисления турмалина в интервале температур 200–1100 °С / Ю. Д. Перфильев, Н. В. Гореликова, А. М. Бабешкин // 5 Всесоюз. совещ. по термическому анализу. – М. : Наука, 1973.
 13. Радиоспектроскопия слюд и амфиболов / И. В. Матяш, А. М. Калиниченко, А. С. Литовченко [и др.]. – Киев : Наук. думка, 1980. – 188 с.
 14. Burns R. G. Mixed valencies and site occupancies of iron in silicate minerals from Moss- bauer spectroscopy / R. G. Burns // Can. J. Spectroscop. – 1972. – Vol. 17, N 2. – P. 51–59.
 15. Ferrou E. A. Mossbauer effect study on the mixed valence state of iron in tourmaline / E. A. Ferrou, H. Annersten, R. P. Gunawardane // Miner. Mag. – 1988. – Vol. 52, N 2. – P. 221–228.
 16. Foit F. Crystal chemistry of alkali-deficient schorl and tourmaline structural relationships / F. Foit // Amer. Mineral. – 1989. – Vol. 74. – P. 422–431.
 17. Fuchs Y. Fe-tourmaline synthesis under different T and fO_2 conditions / Y. Fuchs, M. Lagache, J. Linares // Amer. Miner. – 1998. – Vol. 83, N 5–6. – P. 525–534.
 18. Hawthorne F. C. Tourmaline the indicator mineral: from atomic arrangement to Viking navigator / F. C. Hawthorne & D. M. Dirlam // Elements. – 2011. – Vol. 7. – P. 307–312.
 19. I.R. – irradiation enhanced effects in tourmaline / M. Dambly, H. Pollak, R. Quartier, W. Bruyneel // J. Phys. (France). – 1976. – N 12, suppl. 1. – P. 807–810.
 20. Saegusa N. Analysis of the Mossbauer spectra of several iron-rich tourmalines (schorls) / N. Saegusa, D. C. Price, G. Smith // J. de Physique. – 1979. – Colloc. C2, suppl. – Vol. 40, N 3. – P. C2 456–C2 459.

21. Scorzelli R. B. Mossbauer spectra and electron exchange in tourmaline and staurolite / R. B. Scorzelli, E. Baggio-Saitovitch, J. Danon // *J. Physique (France)*. – 1976. – N 12, suppl. 1. – P. 801–805.
22. The distribution of Fe²⁺ and Fe³⁺ in iron-bearing tourmalines: A mossbauer study / E. Hermon, D. J. Simkin, G. Donnay, W. B. Muir // *Tscherm. Min. Petr. Mitt.* – 1973. – N 19. – P. 124–132.
23. The optical absorption spectra of tourmaline: importance of charge-transfer processes / G. H. Faye, P. G. Manning, I. R. Cosselin, R. J. Tremblay // *Can. Mineral.* – 1974. – Vol. 12, N 6. – P. 370–380.
24. Vance E. R. Heating and radiation effects on optical and Mossbauer spectra of Fe-bearing cordierites / E. R. Vance, D. C. Price // *Phys. and Chem. Miner.* – 1984. – Vol. 10, N 5. – P. 200–208.

*Стаття: надійшла до редакції 12.07.2014
прийнята до друку 24.09.2014*

RADIATION-OXIDIZED IRON IN THE STRUCTURE OF TOURMALINE AND ITS THERMOSTABILITY

V. Ivanytskyi, O. Grechanovska, O. Bryk, E. Pol'shyn, Yu. Galaburda

*M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NASU,
34, Acad. Palladin Av., 03680 Kyiv, Ukraine
E-mail: e.grechanovskaya@gmail.com*

Influence of γ -radiation and subsequent heat treatment at the state of iron in the structure and cell parameters of tourmaline have been studied by methods of Mössbauer spectroscopy and X-ray analysis. It has been shown that irradiation of tourmaline stimulates radiation-chemical oxidation of iron. This process is accompanied by anisotropic reduction of cell parameters, size of octahedral, ordering of structure and growth of its defect formation. Annealing of irradiated tourmaline up to 500 °C gives rise to reactions recovery of radiation-oxidized iron and increases its concentrations to level close to non-irradiated sample. Recovery of iron is accompanied by the growth of the cell parameters, size of octahedral and ordering of its structure. Further annealing of the sample to the temperature of 800 °C causes the significant oxidation of all Fe²⁺-ions, resulting in reduced of structure parameters of the tourmaline. These results are useful for diagnostics and determination of the concentrations of radiation-oxidized iron in irradiated tourmaline, improvement of the exploration of the radioactive elements, estimation of protective facilities and natural geological formations which are used for the disposal of radioactive waste.

Key words: tourmaline, schorl, Mössbauer spectroscopy, X-ray, γ -irradiation, cell parameters, radiation-oxidized iron, radioactive elements, radioactive waste.

РАДИАЦИОННО ОКИСЛЕННОЕ ЖЕЛЕЗО В СТРУКТУРЕ ТУРМАЛИНА И ЕГО ТЕРМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ

В. Иваницкий, Е. Гречановская, О. Брик, Е. Польшин, Ю. Галабурда

*Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н. П. Семеновко НАНУ,
просп. акад. Палладина, 34, 03680 г. Киев-142, Украина
E-mail: e.grechanovskaya@gmail.com*

Методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновского анализа изучено влияние γ -облучения и последующей термической обработки на состояние железа в структуре турмалина и его параметры элементарной ячейки. Показано, что облучение турмалина приводит к радиационно-химическому окислению железа, которое сопровождается анизотропным уменьшением параметров ячейки, размера октаэдров и упорядоченности структуры, а также возрастанием её дефектности. Прокаливание облученного турмалина до 500 °C вызывает восстановление радиационно-окисленного железа и увеличение его концентрации до уровня, близкого к необлученному образцу. Это сопровождается увеличением параметров элементарной ячейки, размера октаэдров и упорядоченности структуры. Дальнейшее прокаливание образца до 800 °C обуславливает значительное окисление всех ионов Fe^{2+} , благодаря чему уменьшаются структурные параметры турмалина. Полученные результаты важны для диагностики и определения концентрации радиационно-окисленного железа в облученных образцах турмалина, усовершенствования поисковых критериев на радиоактивные элементы, оценки эксплуатационных характеристик защитных сооружений и природных геологических формаций, которые используют для захоронения радиоактивных отходов.

Ключевые слова: турмалин, шерл, мессбауэровская спектроскопия, рентгеновский анализ, γ -облучение, параметры элементарной ячейки, радиационно-окисленное железо, радиоактивные элементы, радиоактивные отходы.

УДК 549.2(477-551.242.5.055)

ПЕРША ЗНАХІДКА КУСОНГІТУ В ЕКСПЛОЗИВНИХ УТВОРЕННЯХ УКРАЇНИ

Н. Білик, І. Яценко, І. Побережська, В. Степанов

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Грушевського, 4, 79005 м. Львів, Україна
E-mail: natbilik@mail.ru*

В експлозивних утвореннях Українського щита вперше діагностовано карбід вольфраму – кусонгіт WC в асоціації з інтерметалевими сплавами та безкисневими мінералами. Мінерал має сталеве-сірий колір, непрозорий, з металічним блиском, різноманітної форми, розмір зерен – від 0,2 до 0,8 мм; утворює самостійні кристали та зростки з інтерметалідами. За результатами мікрозондового аналізу, емпірична формула кусонгіту – $W_{0,998}C_{1,003}$. Середнє значення мікротвердості – 2 166 кг/мм² (за шкалою Мооса – 9,03). Припускають, що формування кусонгіту і парагенетичних з ним сполук відбувається за мантийних умов, транспортування матеріалу на поверхню пов'язане з флюїдизаційно-експлозивними процесами мантийного типу.

Ключові слова: кусонгіт, інтерметалевий сплав, алмаз, мантийні мінерали, експлозивна структура, Український щит.

Кусонгіт як мінерал карбід вольфраму WC (Кристалохімічна класифікація 1.ВА.25) затверджений Міжнародною мінералогічною асоціацією (ММА) і Комісією з нових мінералів і назв мінералів (КНМНМ) у жовтні 2007 р. Мінерал відкритий 1986 р. в алмазозносних хромітитах офіолітової асоціації Luobusha (графство Qusong, Тибет, Китай) [18] і названий за місцем знахідки – Кусонг (Тибет). Кристал мінералу зберігається в Геологічному музеї Китаю.

Зазначимо, що самородні метали Fe, Zn, Pb, Al, Cr, Ni, Sn, Os, Ir, Ru, Rh, Pd, Au, Ag, W, Cu, Ti, інтерметалеві та безкисневі сполуки й аналогічні карбіди (Fe-Ni, Cr-Ni, Fe-Co, Fe-Si, Fe-Ti-Si, Ni-Fe-Cr, Ni-C, Cr-C, Ti-C, W-C, Si-C, Fe-Co, Al-Fe-La, Fe-Mn, Au-Ag, Ag-Sn, Ti-W, Cu-Zn, Si-Ca, Ti-N, Si-Ca-Cu, Ni-Fe-Ir, Rt-Fe, Pt-Fe-Pd, Fe-Ru) виявлені раніше в кількох регіонах світу. Вони вивчені та описані багатьма дослідниками [13, 14, 16, 17, 19, 20]; деякі самородні метали й карбіди, аналогічні WC, знайдені на Коряцькому нагір'ї в Росії та в альпійських метаморфічних породах [15]. Дані про WC як про невідомий матеріал опубліковані 1997 р. С. Главатських зі співавт. [3].

У ході вивчення мінерального складу експлозивних утворень України ми зафіксували наявність інтерметалевих сплавів та безкисневих мінералів, в асоціації з якими і діагностовано кусонгіт. Вони виявлені в породах експлозивних структур на Українському щиті: Зеленогайської кільцевої структури, лампроїтової трубки Мрія (Західне Приазов'я), а також в експлозивних структурах Кіровоградсько-Смілянського поля. Їх відшукали в алмазозносних породах східного борту Білокоровицької структури (північно-західна частина Українського щита) [12].

Морфологію, внутрішню будову і хімічний склад зерен вивчали за допомогою сканувального електронного мікроскопа-мікроаналізатора РЕММА-102-02. Твердість мінералу визначали на мікротвердометрі ПМТ-3, відкаліброваному за галітом (NaCl), навантаження на індентор становило 100 г.

Кусонгіт утворює нерівні, гранульовані або пластинчасті частинки розміром 0,2–0,8 мм. Мінерал сталевो-сірого кольору (рис. 1), непрозорий, з металічним блиском. Зерна кусонгіту мають різноманітну форму: трапляються ізометричні зерна (див. рис. 1, *в, г*), частинки призматичної (див. рис. 1, *б*) та неправильної форми (див. рис. 1, *а, з*). Деякі зерна виявляють елементи самоогранювання (див. рис. 1, *в, г*).

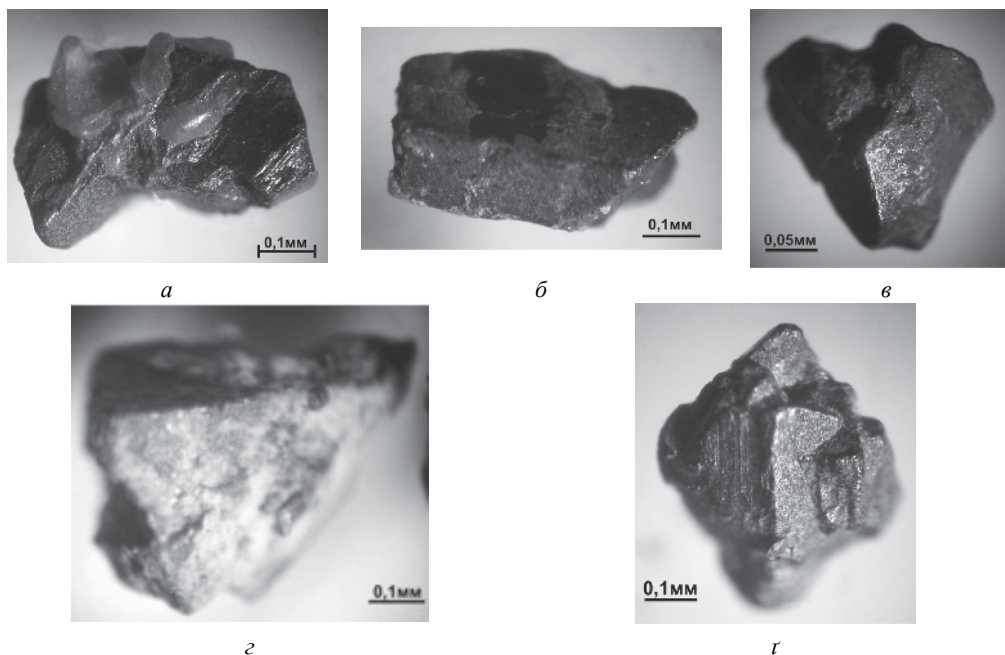


Рис. 1. Морфологія зерен кусонгіту:

а – зерно неправильної форми у зростках з кварцом; *б* – призматичне зерно з кірочкою гіпергенних змін на поверхні та кварцом (біле); *в, г* – ізометричне зерно з елементами самоогранювання; *з* – зерно неправильної форми з присипками карбонатів.

На поверхні зерен простежують нальоти або кірочки гіпергенних мінералів червоного й темно-коричневого кольору. Кусонгіт трапляється також у зростках з кварцом (див. рис. 1, *а, б*), на деяких зернах виявлено присипки карбонатів. В окремих випадках він асоціює з інтерметалевим сплавом системи Cu–Zn (рис. 2).

Поверхня зерен кусонгіту неоднорідна. У полірованих шліфах вони виявляють тонкозернистий характер структури (рис. 3, 4).

Мікрокристали, що формують цю неоднорідну структуру, мають ізометричний, короткопризматичний обрис, розмір не перевищує перших мікронів (див. рис. 4, *з*). Деяким зернам притаманна зональна будова (див. рис. 4, *в*), периферійні частини затемнені, проте хімічний склад центральної та периферійної частин не відрізняється. На наш погляд, центральна частина досліджуваних зерен має щільнішу будову.

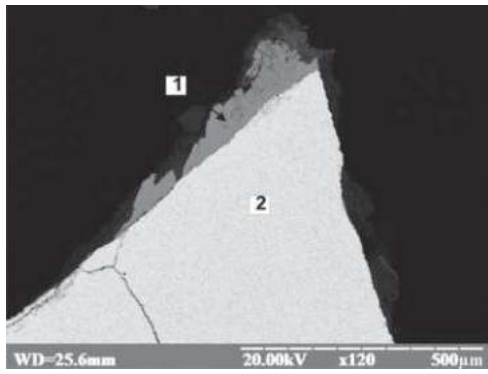


Рис. 2. Кусонгіт (2) з інтерметалідом Cu–Zn (1), Зеленогайська кільцева структура. BSE-зображення.

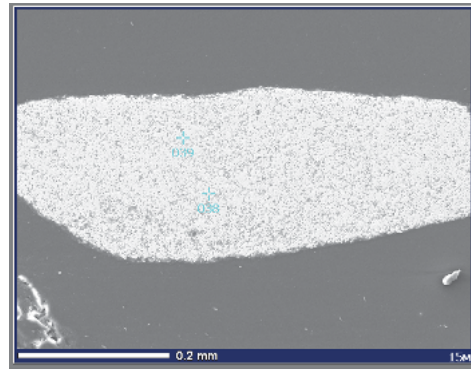


Рис. 3. Тонкозернистий характер структури зерна кусонгіту, трубка Мрія. BSE-зображення.

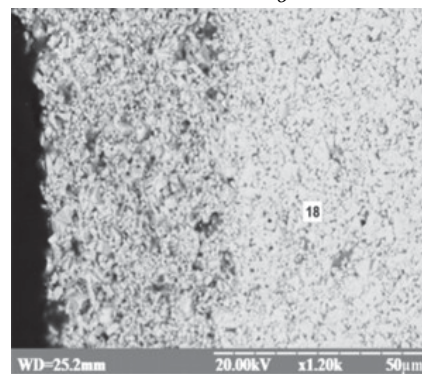
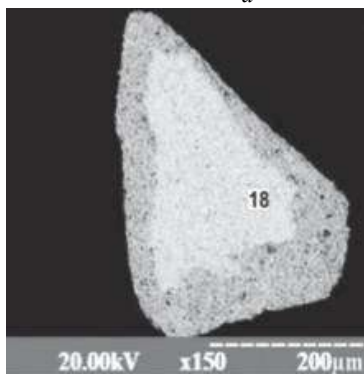
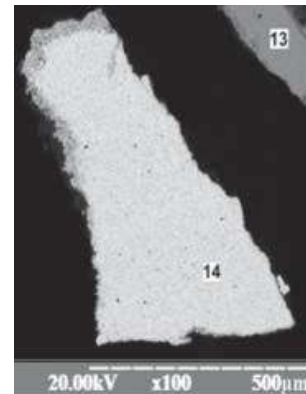
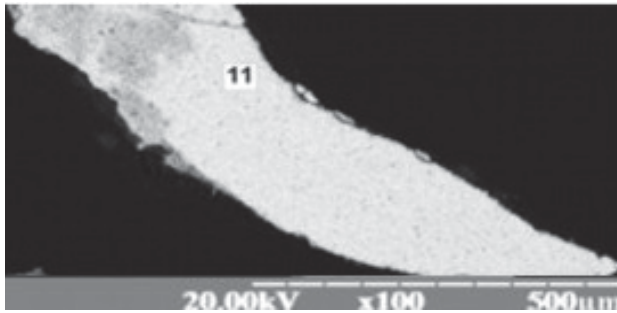


Рис. 4. Неоднорідна будова зерен кусонгіту:
a, б – Кіровоградсько-Смілянське поле, Кіровоградський блок (кусонгіт – зерна 11, 14); *в* – зональне зерно кусонгіту (18), Білокоровицька структура; *г* – тонкозернистий характер структури кусонгіту (збільшена ділянка зерна 18). BSE-зображення.

У процесі вивчення хімічного складу зерен з'ясовано, що кристали складені винятково з вольфраму й вуглецю (табл. 1). Вміст вуглецю варіює від 5,8 до 6,2 мас. % із середнім значенням 5,98 мас. %. За результатами мікрозондового аналізу емпірична формула кусонгіту – $W_{0,998}C_{1,003}$, спрощена – WC.

Таблиця 1

Хімічний склад (мас. %) та формульні коефіцієнти кусонгіту

| Компоненти | Номер проби | | | | | | | |
|-----------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| W | 93,10 | 92,20 | 92,90 | 92,30 | 86,61 | 88,63 | 92,17 | 91,17 |
| C | 6,20 | 5,90 | 6,00 | 5,90 | 5,80 | 6,00 | 6,00 | 6,01 |
| Сума | 99,30 | 98,10 | 98,90 | 98,20 | 92,41 | 94,63 | 98,17 | 97,18 |
| Формульні коефіцієнти | | | | | | | | |
| W | 0,990 | 1,010 | 1,006 | 1,011 | 0,988 | 0,982 | 1,002 | 0,995 |
| C | 1,010 | 0,990 | 0,994 | 0,989 | 1,012 | 1,018 | 0,998 | 1,005 |

Примітки: 1–4 – Приазовський блок, трубка Мрія, проба 189 А/1; 5 – Білорівницька структура, проба 1409/3; 6, 7 – Кіровоградський блок, Кіровоградсько-Смілянське поле, св. 4056-83; 8 – Зеленогайська кільцева структура, св. 4096.

Вимірювання мікротвердості мінералу, який за мікрозондовим аналізом діагностовано як кусонгіт, виконували на приладі ПМТ-3. Проведено 52 заміри. Мінімальне значення мікротвердості становило 1 850 кг/мм² (за шкалою Мооса – 8,6), максимальне – 2 595 (9,5), середнє – 2 166 кг/мм² (9,03). Максимальна кількість замірів (21) потрапляє в поле з мікротвердістю 2 270 кг/мм² (9,13) (рис. 5).

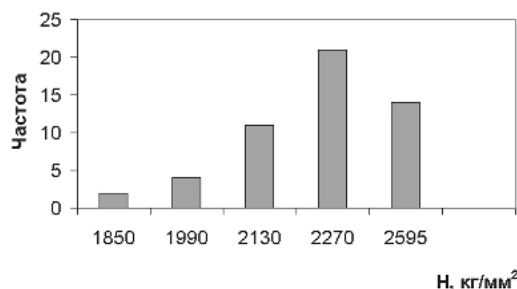


Рис. 5. Гістограма розподілу мікротвердості кусонгіту із Зеленогайської кільцевої структури.

Разом з кусонгітом у всіх випадках виявлено специфічну мінералізацію (табл. 2), представлену самородними металами Si, Fe, Zn, Pb, Cr, Ni, Au, Ag, W, Cu, Ti, Sb, As, Sn, їхніми інтерметалевими сплавами, безкисневими сполуками Fe-Si, Fe-Ti-Si, Ni-Fe-Cr, Ni-C, Fe-C, Cr-C, Ti-C, W-C, Fe-Co, Al-Fe-La, W-C, Fe-Mn, Au-Ag, Ag-Sn, Ti-W, Cu-Zn, Si-Ca, Ti-N, Fe-Si, Si-Ca-Cu, Ni-Fe-Ir, Rt-Fe, Pt-Fe-Pd, Fe-Ru та безкисневими мінералами (алмаз, муасаніт, когеніт), що свідчить про різко відновне середовище формування кусонгіту. У багатьох випадках наявні також силікатно-металеві сферули та гіалокласти глибинного типу [2, 4, 5, 8]. Оскільки кусонгіт фіксується в одному і тому ж мінеральному парагенезисі незалежно від місця знахідки (див. табл. 2), то це свідчить про споріднений тип джерела формування. Специфічні флюїдизаційно-експлозивні процеси забезпечують транспортування глибинної речовини у приповерхневі шари.

Таблиця 2

Мінеральні асоціації з кусонгітом та супутні їм

| Геолого-структурна позиція | Супутні мінеральні асоціації | | | |
|---|---|---|--|---|
| | Безкисневі мінерали та сполуки | Самородні метали, інтерметалеві сплави | Глибинні мінерали кімберліт-лампроїтового парагенезису | Сферули, гіалокласти [9] |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Хромітити у складі офіолітової асоціації Луобуса, Тибетське плато [17] | Алмаз, муасаніт, Fe _{0,84} Si ₂ (luobusaite), Fe-Ti-Si, Ni-C, Fe-C, Cr-C, Ti-C, Si-Ca-Cu, Ti-N, Si-Ca, кусонгіт | Fe-Mn, Os-Ir, Ni-Fe-Cr, Fe-Co, Al-Fe-La, Fe-Mn, Au-Ag, Ag-Sn, Ti-W, Cu-Zn, Ni-Fe-Ir, Rt-Fe, Pt-Fe-Pd, Fe-Ru | Коесит, хромшпінеліди | |
| Вулканокластичні відклади, трубка Мрія, Приазовський блок Українського щита | Алмаз, муасаніт, кусонгіт | Pb, Sn+Pb, Pb-As, Sn-Pb-As, Cu-Zn, Au | Мантіїний корунд з сингенетичними включеннями аморфної оксидної фази системи Al-Zr-Fe-Ti-TR, циркон, ільменіт, ставроліт | Титан-манган-залізо-силікатні сферули та гіалокласти, Au (сферули) |
| Вулканокластичні відклади, експлозивні структури Кіровоградсько-Смілянського поля, Кіровоградський блок Українського щита | Алмаз, кусонгіт | Cu-Zn | Циркон, ільменіт | Магнетит-вюстит-залізні сферули, титан-манган-залізо-силікатні сферули |
| Вулканокластичні відклади, Зеленогайська кільцева структура, Кіровоградський блок Українського щита | Алмаз, кусонгіт | Fe, Cu, Cu-Zn, Fe-Cu | Альмандин, циркон, пікроільменіт, хромшпінеліди | Титан-манган-залізо-силікатні сферули, гіалокласти з олівіном та самородним залізом |
| Вулканогенно-осадові породи, білокоровицька світа, східний борт Білокоровицької структури, північно-західна частина Українського щита | Алмаз, муасаніт, кусонгіт, FeSi | Fe, Al, Al-Cu, Cu-Zn, Fe-Ni-Cr, Ag, Cu-Ag, Au, Pb, Cu | Піроп, олівін, кіаніт, хромшпінеліди, пікроільменіт, корунд, монацит | Комплекс сферул різноманітного складу (магнетит-вюстит-залізні, Ti-Mn-Fe-силікатні, кальцій-силікатні та ін.) |

Закінчення табл. 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|-------------------|----------------------------|---|---|
| Продукти експлозії на другому конусі Північного прориву Великого Тріщинного Толбачинського виверження у фумаролі Трубка [2] | Муасаніт, когеніт | Fe, Cu, Al, Zn, Pb, Sn, Ti | | |

Загальновідомими й досконало вивченими типами прояву флюїдизаційно-експлозивної діяльності є вибухові структури кімберліт-лампроїтового типу. Це пов'язано з їхньою комерційною цінністю як носія алмазів. Вивчення інших типів флюїдизаційно-експлозивних утворень мантійного типу нині перебуває на стадії розвитку [1, 9–11]. Китайські дослідники описану мінеральну асоціацію так і називають – “мантіїні мінерали” [18].

Принциповим є питання походження безкисневих сполук та їхнього зв'язку з генезисом алмазу. На нашу думку, можливе існування двох способів утворення. Перший – це безпосереднє транспортування речовини металосфери в поверхневі умови за участю імпульсних експлозивних процесів. Другий пов'язаний з можливими процесами металізації окисно-силікатних оболонок Землі внаслідок впливу глибинних високовідновних флюїдів. А. Лукін виділив їх в особливу групу “гіперглибинних” вуглеводневих утворень, що охоплюють і самородні метали, походження яких він пов'язує з рівнем поділу ядро–мантія [6]. У комплексі всі дані свідчать на користь більш глибинного рівня формування цих сполук, ніж глибина формування кімберлітів.

А. Макеєв зі співавт. [7] виявив півки зазначених вище самородних металів та їхніх сплавів на поверхні алмазів уральського типу, а також аналогічні включення в середині кристалів. Це дало змогу стверджувати, що уральські алмази належать до окремого, глибинного некімберлітового типу. За розрахунками авторів, такі мінеральні асоціації сформовані за температури 1 600–2 500 °С. Утворення карбиду вольфраму відбувається у високотемпературному середовищі, оскільки температура його плавлення значно вища, ніж інших карбідів металів [15].

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Алмазоносные формации и структуры юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы. Опыт минерогенеза алмаза / Г. М. Яценко, Д. С. Гурский, Е. М. Сливко [и др.]. – Киев : УкрГГРИ, 2002. – 331 с.
2. Бекеша С. Особливості морфології та внутрішньої будови мікросферул України / С. Бекеша, І. Яценко // Мінерал. зб. – 2010. – № 60, вип. 2. – С. 89–96.
3. Главатских С. Ф. Новые данные о природном карбиде вольфрама / С. Ф. Главатских, М. Е. Генералов, Н. В. Трубкин // Докл. АН. – 1997. – Т. 352, № 2. – С. 226–229.
4. Ендогенні Ti-Mn-Fe-силікатні сферули із експлозивних структур та вулканогенно-осадових формацій України / І. Яценко, Г. Яценко, С. Бекеша [та ін.] // Мінерал. зб. – 2012. – № 62, вип. 1. – С. 83–101.
5. Леткі компоненти в ендогенних сфералах у зв'язку з проблемою флюїдизаційно-експлозивного рудогенезу / І. Яценко, Г. Яценко, І. Наумко [та ін.] // Мінерал. зб. – 2012. – № 62, вип. 2. – С. 189–199.

6. Лукин А. Е. О включениях природного соединения кальция и углерода в минеральных образованиях, связанных с внедрением суперглубинных флюидов / А. Е. Лукин // Доп. НАН України. – 2007. – № 1. – С. 122–130.
7. Макеев А. Б. Природный синтез алмаза через металлические мембраны / А. Б. Макеев // Петрология литосферы и происхождение алмаза : Междунар. симпозиум, посвящ. 100-летию со дня рождения акад. В. С. Соболева : тез. докл. – Новосибирск, 2008. – С. 58.
8. Мантийное вещество взрывного происхождения в осадочных формациях Карпатского региона, связь с проблемами нефтегазоносности и рудоносности / И. Яценко, Н. Билик, Р. Кудеравец [и др.] // Геодинамика. – 2013. – № 2 (15). – С. 72–74.
9. Рыбальченко А. Я. Теоретические основы прогнозирования и поисков коренных месторождений алмазов туффизитового типа / А. Я. Рыбальченко, Т. М. Рыбальченко, В. И. Силаев // Изв. Коми НЦ УрО РАН. – 2011. – Вып. 1 (5). – С. 54–66.
10. Флюидно-взрывные образования в осадочных комплексах / А. П. Казак, Н. Н. Копылова, Е. В. Толмачёва, К. Э. Яковсон. – СПб. : Минерал, 2008. – 42 с.
11. Флюїдизатно-взрывні та кластитові формації докембрію Українського щита / Г. М. Яценко, Є. М. Сливко, О. В. Гайовський [та ін.] // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. – 2009. – Вип. 23. – С. 47–70.
12. Яценко И. Г. Самородные металлы и другие безкислородные соединения взрывного происхождения / И. Г. Яценко, С. Н. Бекеша, Н. Т. Билик // Актуальные проблемы геологии, прогноза, поисков и оценки месторождений твердых полезных ископаемых : междунар. науч.-практ. конф. Судакские геологические чтения IV (IX) : материалы. – Судак, 2013. – С. 94–96.
13. Bird J. M. Josephinite: Specimens from the Earth's core? / J. M. Bird and M. S. Weathers // Earth Planet. Sci. Letters. – 1975. – Vol. 28. – P. 51–64.
14. Melville W. Josephinite, a new nickel-iron / W. Melville // Am. J. Sci. – 1892. – Vol. 43. – P. 509–515.
15. Native metals and carbides in alpine-type ultramafites of Koryak Highland / N. S. Rudashevsky, G. G. Dmitrenko, A. G. Mochalov and Y. P. Men'shikov // Acta Mineralogica Sinica. – 1983. – N 9. – P. 71–82 (in Russian).
16. Origin of podiform chromitites, diamonds, and associated mineral assemblage in the Luobusa ophiolite, Tibet / Bai W. J., Zhou M. F., P. T. Robinson [et al.]. – Beijing : Seismological Publishing House, 2000 (in Chinese).
17. Petrogenesis of the ophiolitic giant chromite deposits of Kempirsai, Kazakhstan: A study of solid and fluid inclusions in chromite / F. Melcher, W. Grum, G. Simon [et al.] // J. Petrol. – 1997. – Vol. 38. – P. 1419–1458.
18. Qusongite (WC): A new mineral / Qingsong Fang, Wenji Bai, Jingsui Yang [et al.] // Am. Mineral. – 2009. – Vol. 94. – P. 387–390.
19. Shi N. C. Crystal chemistry of metallic carbides in the depth of Earth / Shi N. C., Bai W. J. and Li G. W. // Earth Science Frontiers. – 2005. – N 12. – P. 29–35 (in Chinese).
20. Ultra-high pressure minerals in the Luobusa ophiolite, Tibet and their tectonic implications / P. T. Robinson, Bai W. J., J. Malpas [et al.] // Tectonics of China. – Geol. Society of London Special Publication, 2004. – Vol. 226. – P. 247–271.

*Стаття: надійшла до редакції 15.08.2014
прийнята до друку 24.09.2014*

THE FIRST OCCURRENCE OF QUSONGITE IN EXPLOSIVE FORMATIONS OF UKRAINE

N. Bilyk, I. Yatsenko, I. Poberezhska, V. Stepanov

*Ivan Franko National University of Lviv,
4, Hrushevskiy St., 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: natbilik@mail.ru*

Tungsten carbide – qusongite WC – has been first discovered in explosive formations of the Ukrainian Shield in association with intermetallic alloys and oxygen-free minerals. Qusongite is steel-gray in colour, opaque, with a metallic lustre, has different shapes, grain size is from 0,2 to 0,8 mm; it forms separate crystals and intergrowths with intermetallic compounds. According to the microprobe analysis results, the empirical formula of qusongite – $W_{0,998}C_{1,003}$. The average value of microhardness is 2 166 kg/mm² (on the Mohs scale – 9,03). Probably, qusongite and paragenetic compounds have been formed under the mantle conditions; the transportation of material to the surface has been connected with fluidized-explosive processes of mantle type.

Key words: qusongite, intermetallic alloy, diamond, mantle minerals, explosive structure, Ukrainian Shield.

ПЕРВАЯ НАХОДКА КУСОНГИТА В ЭКСПЛОЗИВНЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ УКРАИНЫ

Н. Билык, И. Яценко, И. Побережская, В. Степанов

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Грушевского, 4, 79005 г. Львов, Украина
E-mail: natbilik@mail.ru*

В эксплозивных образованиях Украинского щита впервые диагностировано карбид вольфрама – кусонгит WC в ассоциации с интерметаллическими сплавами и безкислородными минералами. Кусонгит стально-серого цвета, непрозрачный, с металлическим блеском, разнообразной формы, размер зерен – от 0,2 до 0,8 мм; образует самостоятельные кристаллы и сростки с интерметаллидами. По результатам микрозондового анализа, эмпирическая формула кусонгита – $W_{0,998}C_{1,003}$. Среднее значение микротвердости составляет 2 166 кг/мм² (по шкале Мооса – 9,03). Возможно, формирование кусонгита и парагенных с ним соединений происходило в мантийных условиях; транспортирование материала на поверхность связано с флюидизатно-эксплозивными процессами мантийного типа.

Ключевые слова: кусонгит, интерметаллический сплав, алмаз, мантийные минералы, эксплозивная структура, Украинский щит.

УДК 550.41:553.065.3

СУЛЬФАТ-СУЛЬФІДНА РІВНОВАГА В СИСТЕМІ МІНЕРАЛОУТВОРЕННЯ ЕПІТЕРМАЛЬНИХ РОДОВИЩ

Н. Словотенко, Л. Скакун

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Грушевського, 4, 79005 м. Львів, Україна
E-mail: nslovotenko@gmail.com*

Описано деякі аспекти сульфат-сульфідної рівноваги, що є цікавими для інтерпретації моделей мінералоутворення епітермальних родовищ. Методом числового фізико-хімічного моделювання розраховано, що барит і сульфіди не утворюються одночасно за умов простого охолодження розчину або змішування за сталої температури. Доведено, що для їхнього сумісного осадження потрібний саме механізм змішування розчинів з одночасним охолодженням. Результати моделювання наведені у вигляді чітких діаграм, які відображають поля осадження мінералів, що можуть співіснувати за цих умов, у координатах $pH-\log fO_2$.

Ключові слова: барит, сульфіди, сульфат-сульфідна рівновага, епітермальна система, числове фізико-хімічне моделювання.

У багатьох епітермальних золоторудних родовищах сульфідні мінерали містяться поряд з сульфатними. Як регульоване та як впливає на утворення парагенезису співвідношення окисної та відновної форм сірки SO_4^{2-}/H_2S флюїду? Класичною працею, присвяченою стійкості мінералів, у якій розглянуто роль окисного та кислотно-лужного потенціалу під час утворення мінеральних парагенезисів, є [1]. Автори виділили групи мінералів, які можуть співіснувати за цих умов середовища, та побудували діаграми в координатах $pH-Eh$. Ми вирішили перевірити ефект концентрації іонів на осадження конкретних мінералів. З'ясувати у складних умовах відкладання мінералів, використовуючи конкретні дані щодо окремих родовищ, допомагає числове фізико-хімічне моделювання. Щоби зрозуміти дію можливих чинників під час процесу мінералоутворення в системі сульфат-сульфід, ми застосували програмний пакет CHILLER [9].

Наша мета – визначити за допомогою числового моделювання умови сумісного відкладання сульфідів та сульфатів в епітермальних родовищах на прикладі Берегівського рудного поля, яке за характером метасоматичних змін належить до адуляр-серицитового типу. Позиція, геологія, мінеральний склад та метасоматичні зміни рудного поля описані в низці праць [4, 7, 13]. Щоб вирішити поставлене завдання, потрібно провести експеримент з модельним розчином, зміною параметрів якого можна досягти сумісного осадження бариту й сульфідів, представлених піритом, сфалеритом і галенітом.

Роль H_2S та SO_2 в окисно-відновній системі мінералоутворення епітермальних родовищ. Відомо два головні типи епітермальної мінералізації: адуляр-серицитовий (низькосульфідизований) і кислотно-сульфатний (високосульфідизований) [7]. Адуляр-серицитові родовища формуються за майже нейтральних умов, з низьким окисно-

відновним потенціалом середовища, а кислотно-сульфатні – за кислих, з високим Eh. Обидва типи родовищ значно поширені, їх розробляють майже на всіх континентах.

У гідротермальному флюїді епітермальних родовищ адуляр-серицитового типу домінують метеорна вода і реактивні гази (CO_2 , SO_2 , HCl) магматичного походження. Флюїд будь-якої кислотності, який піднімається з великої глибини, звичайно нейтралізується завдяки врівноваженню з навколишніми породами та змішуванню з метеорними водами. Цей флюїд називають хлоридним, оскільки головним електролітом є NaCl (містить KCl , CaCl_2 та інші хлориди в меншій кількості) [12].

Реактивні компоненти кислотно-сульфатних родовищ походять з порівняно окисненого магматичного джерела і слабо реагують з глибинними породами в міру просування до земної поверхні. Пару, збагачену SO_2 і HCl , адсорбують ґрунтові води, у цьому разі SO_2 переходить у H_2SO_4 і H_2S (завдяки дисоціації H_2SO_4). Утворюються гарячі (200–300 °C) сильно кислі ($\text{pH} = 0\text{--}2$) води, які інтенсивно реагують з вмісними породами на невеликій глибині [14]. Головна відмінність між двома флюїдами, відповідальними за різні типи епітермальної мінералізації, – це ступінь врівноваження з вмісними породами нижче рівня рудовідкладення [15].

Два головні процеси, що відбуваються в епітермальних системах, – це кипіння і змішування. Відповідно до реакцій між мінералами та флюїдами, кипіння і змішування контролюють зміни складу флюїду у відкритих каналах гідротермальної системи протягом останніх двох кілометрів його підняття перед розвантаженням на поверхні [12]. Кипіння хлоридного флюїду у верхньому першому або двох кілометрах системи є причиною втрати розчиненого газу у флюїді, концентрації нелетких компонентів (наприклад Na^{2+} , Cl^-) та підвищення pH [2, 8]. Під час конденсації пари у ґрунтові води формуються води, збагачені CO_2 і прогріті парою. Конденсація у вадозній зоні дає змогу H_2S окиснюватись до сульфату, у цьому разі формуються кисло-сульфатні нагріті парою розчини [8, 12]. Змішування таких розчинів з холодними ґрунтовими водами та з глибинним хлоридним флюїдом відбувається звичайно на невеликій глибині та у крайових частинах конвективних систем.

Найбільше поширеними рудними мінералами адуляр-серицитових родовищ є пірит, сфалерит, галеніт, арсенопірит, електрум, самородне золото, аргентит, прустит, піраргірит, телуриди, селеніди [6, 14, 15]. На кислотно-сульфатних родовищах переважають пірит, халькопірит, енаргіт, люцоніт, тенантит-тетраедрит, ковелін, стибніт, кіновар, самородне золото [6, 14, 15].

Жильні мінерали епітермальних родовищ обох типів збігаються, проте між адуляр-серицитовим та кислотно-сульфатним типами існує різниця, що відображає реактивність (pH) флюїду. Кварц є звичайним мінералом обох типів родовищ. Адуляр і кальцит – індикатори близько-нейтральних умов та найбільш звичайні мінерали адуляр-серицитових покладів після кварцу, на кислотно-сульфатних родовищах їх нема. На адуляр-серицитових родовищах алуніт не трапляється як гіпогенний мінерал, гіпогенний каолініт є рідкісним, тоді як обидва мінерали дуже поширені на площах розвитку просочування нагрітих парою кислотно-сульфатних вод [15]. Найпоширенішими жильними мінералами адуляр-серицитових родовищ є кварц, халцедон, кальцит, родохрозит, адуляр, іліт, барит [6, 14, 15]. Відповідно, на кислотно-сульфатних родовищах поширені каолініт, пірофіліт, діаспор, алуніт і барит [6, 14, 15].

Для перевірки фактологічної моделі мінералоутворення виконано числове моделювання фізико-хімічних рівноваг за допомогою програмного пакета CHILLER [9]. Метод

ґрунтується на принципах часткової рівноваги залежно від зміни незалежних параметрів стану. Фізико-хімічне моделювання виконують як серію обчислень рівноважного стану досліджуваної системи. Підхід до моделювання фізико-хімічної еволюції систем будують за принципом локальної рівноваги, у якому приймають, що незворотний процес природного відкладення мінералів можна розбити на низку елементарних етапів, для яких виконуються умови термодинамічної рівноваги. За стехіометричним принципом фізико-хімічну еволюцію описують фіксованим набором хімічних реакцій, тобто розглядають певний сценарій перебігу процесу, записаний у наперед заданий список стехіометричних рівнянь реакцій. Систему рівнянь розв'язують за допомогою комп'ютера методом Ньютона–Рафсона, що потребує початкового введення молярності кожного компонента системи і маси кожного з насичених мінералів. Числовим моделюванням реалізовано такі типи моделей, як взаємодія порода–розчин та змішування з охолодженням.

Процеси тепло- і масообміну в системі розглядають з погляду динаміки мінералоутворення без урахування кінетичних чинників часу і швидкості перебігу хімічних реакцій. У ході моделювання перебігу процесу використовували такі відомості про мінерали: термодинамічну базу даних SOLTHERM [10], умови утворення кварцу Берегівського рудного поля за результатами дослідження флюїдних включень [4] (температура гомогенізації, солоність розчину), онтогенічні спостереження жильних мінералів.

Задача визначення рівноважного складу хімічної системи зводиться до такого. Відомі зовнішні умови (T, P), за яких перебуває система. Використовують повніший набір базових компонентів у модельованій системі. Задають валовий склад системи – кількість моль кожного компонента системи в розрахунку на 1 кг води [9]. Значення pH та $\log f_{O_2}$ у розчинах буферують з використанням реакцій розчинення–осадження речовини. Для з'ясування кислотності та окисно-відновного потенціалу, які б відповідали природним аналогам палеосистеми, у водний розчин додавали мінеральні буфери, які розчинялися. Після досягнення рівноваги в системі тверда фаза–розчин змінюється хімічний склад, pH та $\log f_{O_2}$ розчину, а надлишкова речовина виводиться у тверду фазу, становлячи асоціацію вторинних мінералів, стосовно яких водний розчин насичений. На кожному кроці взаємодії мінерального буфера і водного розчину відбувається нагромадження в розчині компонентів мінералу, які розчиняються, та виділення нових (другорядних) фаз. Розчин буде врівноважений з мінеральним буфером тоді, коли в осад випадають мінеральні фази, якими його титрували. У цьому разі імітується ситуація зміни складу та кислотності гідротермального розчину під час реакції з навколишніми породами.

Для імітації процесу змішування створювали два розчини, які мали різний хімічний склад, температуру і pH. Далі їх поступово змішували. Під час змішування надлишкові фази випадали в осад. Відповідно, фіксували температуру осадження, pH розчину, концентрацію мінералоутворювальних компонентів, кількість моль осадженої речовини, що дало змогу побудувати графіки результатів моделювання. Система чутливо реагує на незначну зміну концентрації початкових компонентів, у цьому разі або змінюється температурний інтервал існування модельованих парагенезисів, або мінерали взагалі не осаджуються.

Створення відповідної моделі потребує врахування температурних, кислотно-лужних та окисно-відновних умов, що виконано за результатами досліджень флюїдних включень [5], ізотопного складу [13], аналізу літературних даних [3] та вивчення мінеральних асоціацій рудного поля [4, 5]. Як визначено в низці праць [4, 5, 13], мінералоутворення на родовищі відбувалось завдяки змішуванню розчинів. Робочі параметри “модельного”

глибинного розчину такі: $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5,63$, $\log f\text{O}_2 = -36,13$, солоність – 4,5 % NaCl-екв.; його кислотність буферували до нейтрального значення за допомогою мікрокліну та мусковіту. Другий розчин, який змішували з першим, імітував “формаційні” води й відрізнявся підвищеними концентраціями йонів Ca^{2+} , SO_4^{2-} , відсутністю відновної форми сірки (HS^-) та Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} . Його температуру змінювали поетапно. За основу вибору концентрації елементів модельованих розчинів взято йонний склад розчинів, визначений за температурою евтектики [5], і значення солоності флюїдних включень мінералів [5], визначені за допомогою криометричного методу. Репером для визначення початкової температури розчинів слугував температурний інтервал гомогенізації включень у флюориті, бариті і кварці [5].

Унаслідок досліджень з'ясовано, що під час простого охолодження модельного розчину з нього осаджувались сульфіди (рис. 1). Додавання до модельного розчину другого, “формаційного” розчину з такою ж температурою (250 $^{\circ}\text{C}$), збагаченого сульфатіоном, привело до осадження лише бариту (рис. 2).

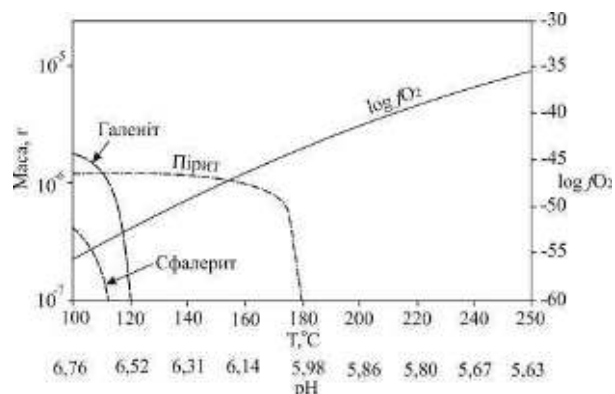


Рис. 1. Розрахункова модель осадження галеніту, сфалериту й піриту під час простого охолодження розчину з початковою температурою 250 $^{\circ}\text{C}$; тут і нижче додатково по осі абсцис показано зміну pH системи, а по допоміжній осі ординат – зміну значення $\log f\text{O}_2$.

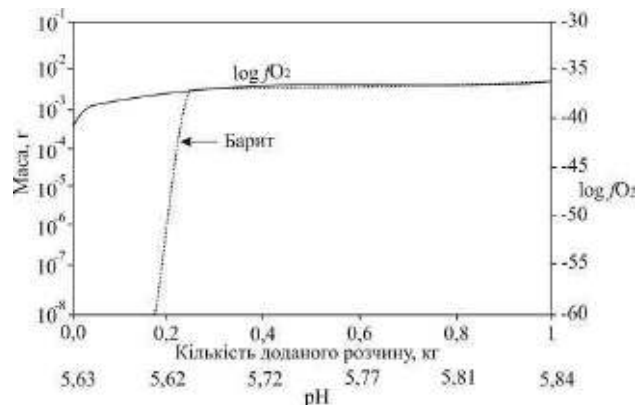


Рис. 2. Розрахункова модель осадження бариту під час змішування розчинів з однаковою температурою (250 $^{\circ}\text{C}$).

Змішування з одночасним охолодженням створило умови для осадження сульфідів і бариту (рис. 3), тобто ці мінерали почали осаджуватись унаслідок змішування тоді, коли температура другого розчину була значно нижчою, а саме – 100 °С. Під час моделювання виконано оцінку концентрації хімічних елементів у флюїдах, їхні концентрації наведено в таблиці.

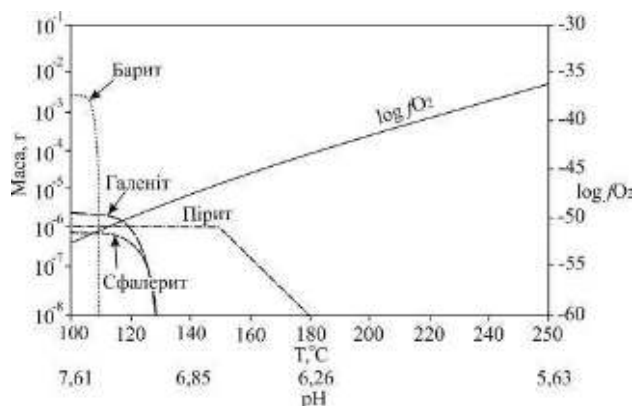


Рис. 3. Розрахункова модель осадження бариту, галеніту, сфалериту й піриту під час змішування розчинів з різною температурою.

Молярність іонів та нейтральних молекул розчинних сполук у системі моделювання

| Компоненти системи | Розчини, температура | | |
|-------------------------------|----------------------|----------------|----------------|
| | глибинний, 250 °С | формаційний | |
| | | 250 °С | 100 °С |
| SO ₄ ²⁻ | ,200000000E-05 | ,300000000E-02 | ,900000000E-04 |
| HS ⁻ | ,275108807E-02 | | |
| Ca ²⁺ | ,141000000E-08 | ,300000000E-02 | ,900000000E-04 |
| Fe ²⁺ | ,101000000E-07 | | |
| Pb ²⁺ | ,100000000E-07 | | |
| Zn ²⁺ | ,100000000E-07 | | |
| Ba ²⁺ | ,500900000E-03 | | |

Можна спрогнозувати чимало витончених варіантів, визначаючи стійкі співвідношення для різних значень концентрації розчинених HS⁻ та SO₄²⁻-іонів, проте, узагальнюючи, можна зробити висновок, що оптимальні умови для утворення сульфід-сульфатних асоціацій створюються в зонах змішування флюїдів відмінного хімічного складу, генезису й температури.

Отже, числове моделювання дало змогу виявити умови сумісного відкладення сульфідів і сульфатів на прикладі бариту, галеніту, піриту й сфалериту із кварцових жил Берегівського рудного поля. Одночасне осадження відбувалося внаслідок змішування розчинів з різною температурою, що приводило в кінцевому підсумку до охолодження системи. Крім того, розчини мали й відмінні концентрації HS⁻ та SO₄²⁻-іонів. Холодніший розчин, який імітував приповерхневі води, був збагачений киснем і, відповідно, містив сульфатну сірку. Саме додавання цього розчину до “глибинного”, що містив іони HS⁻ та Zn²⁺, Pb²⁺, Ba²⁺, створило умови, необхідні для формування сульфат-сульфідного парагенезису, представленого баритом, галенітом, піритом і сфалеритом.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Гаррелс Р. М. Растворы, минералы, равновесия / Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст. – М. : Мир, 1968.
2. Роз А. У. Гидротермальные изменения пород / А. У. Роз, Д. М. Берг // Геохимия гидротермальных рудных месторождений. – М. : Мир, 1982. – С. 148–199.
3. Рыженко Б. Н. Реперные точки нейтральности окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств водных растворов в области параметров гидротермального рудообразования / Б. Н. Рыженко, О. В. Брызгалин // Геохимия. – 1984. – № 7. – С. 1056–1061.
4. Скакун Л. З. Мінералого-генетична модель Мужієвського золото-поліметалічного родовища (Закарпаття) : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. геол.-мін. наук / Леонід Зіновійович Скакун. – Львів, 1994. – 22 с.
5. Словотенко Н. О. Онтогенез флюорит-барит-кварцових жил Берегівського рудного поля : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. геол.-мін. наук / Надія Олександрівна Словотенко. – Львів, 2007. – 20 с.
6. Epithermal gold deposits of the southwest Pacific / N. C. White, M. J. Leake, S. N. McCaughey, B. W. Parriss // J. Geochem. Exploration. – 1995. – Vol. 54. – P. 87–136.
7. Heald P. Comparative anatomy of volcanic-hosted epithermal deposits: Acid sulfate and adularia-sericite types / P. Heald, N. K. Foley, D. O. Hayba // Econ. Geol. – 1987. – Vol. 82, N 1. – P. 1–26.
8. Hedenquist J. W. Geothermal systems in the Taupo volcanic Zone: their characteristics and relation to volcanism and mineralisation / J. W. Hedenquist // Late Cenozoic volcanism in New Zealand : The Royal Soc. of New Zealand. – 1986. – Bull. 23. – P. 134–168.
9. Reed M. H. Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase / M. H. Reed // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1982. – Vol. 46. – P. 513–528.
10. Reed M. H. SOLTERM, data base. A computation of thermodynamic data from 25 °C to 300 °C for aqueous species, minerals and gases / M. H. Reed, N. F. Sycher. – Eugene, Oregon, Dept. Geol. Sci., Univ. Oregon, 1987. – 30 p.
11. Robb L. Introduction to ore-forming processes / L. Robb. – Blackwell Publishing, 2005.
12. The thermal and geochemical structure of geothermal and epithermal systems: A framework for interpreting fluid inclusion data / J. W. Hedenquist, A. G. Reyes, S. F. Simmons, Taguchi S. // Eur. J. Mineral. – 1992. – N 4. – P. 989–1015.
13. Vityk M. O. Fluid evolution and mineral formation in the Beregovo gold-base metal deposit, Transcarpathia, Ukraine / M. O. Vityk, H. R. Krouse, L. Z. Skakun // Econ. Geol. – 1994. – Vol. 89. – P. 547–565.
14. White N. C. High sulfidation epithermal gold deposits: characteristics and a model for their origin / N. C. White // Geol. Survey of Japan Report. – 1991. – N 277. – P. 9–20.
15. White N. C. Epithermal gold deposits: styles, characteristics and exploration / N. C. White, J. W. Hedenquist // SEG Newsletter. – 1995. – N 23. – P. 8–13.

*Стаття: надійшла до редакції 22.06.2014
прийнята до друку 24.09.2014*

SULPHATE-SULPHIDE MINERAL EQUILIBRIUM IN THE EPITHERMAL DEPOSITS

N. Slovotenko, L. Skakun

*Ivan Franko National University of Lviv,
4, Hrushevskiy St., 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: nslovotenko@gmail.com*

Some aspects of sulphate-sulphide equilibrium are analyzed in the article, which will be interesting for the interpretation of the models of mineral formation at the epithermal deposits. The method of numerical modelling of physical-chemical equilibrium made it possible to discover that barite and sulphides are not formed simultaneously during simple cooling or during mixing of the solutions at the same temperature. It is proved that their co-precipitation mechanism requires mixing of the solutions while cooling. The modelling results are presented in the form of well-defined binary diagrams $pH\text{-}\log fO_2$; these diagrams display the fields of precipitated minerals, which can coexist under these conditions.

Key words: barite, sulphides, sulphate-sulphide equilibrium, epithermal system, numerical physical-chemical modelling.

СУЛЬФАТ-СУЛЬФИДНОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ ЭПИТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Н. Словотенко, Л. Скакун

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Грушевского, 4, 79005 г. Львов, Украина
E-mail: nslovotenko@gmail.com*

Описано некоторые аспекты сульфат-сульфидного равновесия, интересные для интерпретации моделей минералообразования эпитермальных месторождений. Методом числового физико-химического моделирования обнаружено, что барит и сульфиды не образуются одновременно в условиях простого охлаждения раствора или смешивания при той же температуре. Доказано, что для их совместного осаждения необходим именно механизм смешивания растворов с одновременным охлаждением. Результаты моделирования представлены в виде четких диаграмм, отображающих поля осаждения минералов, которые могут совместно существовать в данных условиях, в координатах $pH\text{-}\log fO_2$.

Ключевые слова: барит, сульфиды, сульфат-сульфидное равновесие, эпитермальная система, числовое физико-химическое моделирование.

УДК 552.55:549.6:563.1(477.75)

МІНЕРАЛЬНИЙ СКЛАД І МІКРОСТРУКТУРА КРЕМЕНІВ ІЗ ВЕРХНЬОКРЕЙДОВИХ І ПАЛЕОГЕНОВИХ ВІДКЛАДІВ БАСЕЙНУ р. БОДРАК (КРИМ)

П. Білоніжка, Ю. Дацюк

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Грушевського, 4, 79005 м. Львів, Україна
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

На підставі рентгенівського й електронно-мікроскопічного аналізів вивчено мінеральний склад і мікроструктурні особливості кременів, що залягають у вигляді тонких прошарків, конкрецій і губкових горизонтів у мергелях і вапняках верхньої крейди і палеогену Кримського півострова. З'ясовано, що кремені представлені халцедоном, іноді халцедоном з домішкою низькотемпературного кристобаліту. Під електронним мікроскопом простежуються мікрогорбиста поверхня кременів, фрагменти кремнієвих губок, діатомей, радіолярій, коколіти, а в мікропорожнинах – виділення опалу й цеолітів. Зроблено висновок, що кремені біогенного походження. Вони утворилися з кремнієвих організмів, на розвиток яких значно вплинули продукти вулканізму.

Ключові слова: кремень, халцедон, кристобаліт, опал, цеоліти, кремнієві губки, діатомей, радіолярії, коколіти, верхня крейда, палеоген, Кримські гори.

Верхньокрейдові та палеогенові відклади, поширені на північному схилі Кримських гір, представлені головно мергелями й вапняками. Їхню геологічну будову, стратиграфію, літологію і багатий комплекс викопної фауни добре вивчено [3, 4]. Водночас кремені, що залягають у них у вигляді тонких прошарків, конкрецій і губкових горизонтів, не досліджені. Останніми роками інтерес до вивчення кременів у відкладах осадових порід значно посилюється, оскільки їх застосовують для поліпшення якості питної води [6].

Мінеральний склад, мікроструктуру й умови утворення кременів вивчали на підставі їхніх рентгенівського та електронно-мікроскопічного аналізів.

Досліджували ясно-сірі, плямисті й темно-сірі кремені з тонких (3–5 см) прошарків і конкрецій із мергелів сеноману (схили гір Кремінна – взірець 1, Сельбухра – взірець 2/1, Кизил-Чигір – взірець 2/2), вапняків туруну (гора Кремінна, взірець 2), губкових горизонтів у мергелях маастрихту (південно-східна околиця смт Скалисте, взірець 3) і танету (Грецька балка, взірець 4).

На одержаних дифрактограмах кременів (рис. 1) простежуються інтенсивні рефлексії 0,425, 0,334, 0,245, 0,228, 0,223 нм та ін. Вони характерні для кварцу та його приховано-кристалічної відміни халцедону. Проте, згідно з [11], є відмінність в інтенсивностях їхніх рефлексій. Для діагностики цих відмін кремнезему автори [11] рекомендують використовувати відбиття 110, 102 і 111. На рентгенограмах халцедону відбиття 110 ($d = 0,245$ нм) майже завжди слабше, ніж 102 (0,228 нм), і лише в рідкісних випадках вони однакові, тоді як на дифрактограмах кварцу відбиття 110 інтенсивніше, ніж 102.

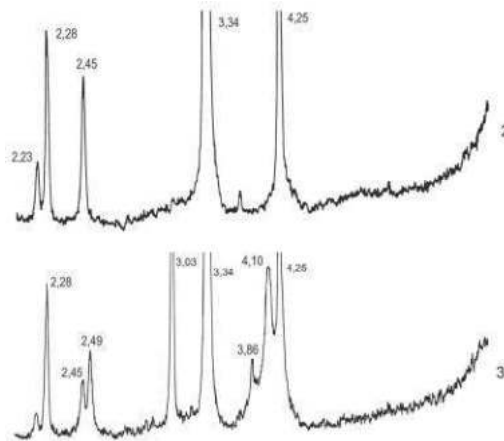


Рис. 1. Дифрактограми кременів, Å:

взірець 2 – халцедон (конкреція); взірець 3 – халцедон, низькотемпературний кристобаліт.

Найслабшим із них є відбиття 111 ($d = 0,223$ нм). У халцедоні воно погано виявлено або значно слабше від відбиття 102 (висота піка 111 менше половини висоти піка 102). Для кварцу різниця в інтенсивності відбиттів 111 і 102, звичайно, менша (висота піка 111 не менше і, зазвичай, більше половини висоти піка 102).

Зі співвідношення інтенсивностей рефлексів 0,245:0,228 можна з'ясувати, якою з поліморфних відмін представлений кремень. Якщо це співвідношення < 1 , то кремень представлений халцедоном, а якщо воно > 1 – то кварцом [11]. На дифрактограмах усіх п'яти досліджених взірців кременю співвідношення інтенсивностей рефлексів 0,245:0,228 менше 1 і коливаються в межах 0,39–0,77.

Отже, кремені у верхньокрейдових і палеогенових мергелях та вапняках басейну р. Бодрак представлені халцедоном.

Зазначимо, що на дифрактограмах кременів, відібраних із губкових горизонтів у мергелях маастрихту й танету, крім зазначених рефлексів халцедону, наявні рефлекси низькотемпературного кристобаліту (0,410, 0,249 нм) і кальциту (0,386, 0,303, 0,249 нм). Для кременів цих відкладів зафіксовано також найменші співвідношення інтенсивностей рефлексів 0,245:0,228 (0,39–0,63), тобто структура халцедону в них найменш досконала (див. рис. 1, взірець 3).

Оскільки на всіх дифрактограмах рефлекси халцедону інтенсивні, симетричні, піки їхні гострі, а фон не піднятий, низький, то, очевидно, у досліджуваних кременях рентгеноаморфного опалу нема або ж його кількість дуже мала.

Важливу інформацію щодо мінерального складу і генезису кримських кременів одержано на підставі вивчення їхньої мікроструктури на сканувальному електронному мікроскопі JEOL-T220A. Під електронним мікроскопом простежується мікрогорбиста поверхня кременів (рис. 2), характерна для халцедонових і кристобаліт-халцедонових порід [10]. У мікропорожнинах кременів іноді є натічні утворення сферичної форми, імовірно, опалу, представлені тонкими пластівцеподібними індивідами, розміщеними хаотично (рис. 3). Крім опалу, у деяких порожнинах кременів наявні цеоліти групи гейландиту таблитчастого, ізометричного й видовженого, планкоподібного обрису (рис. 4). Їхня морфологія подібна до кристалів гейландиту, описаних у [15].

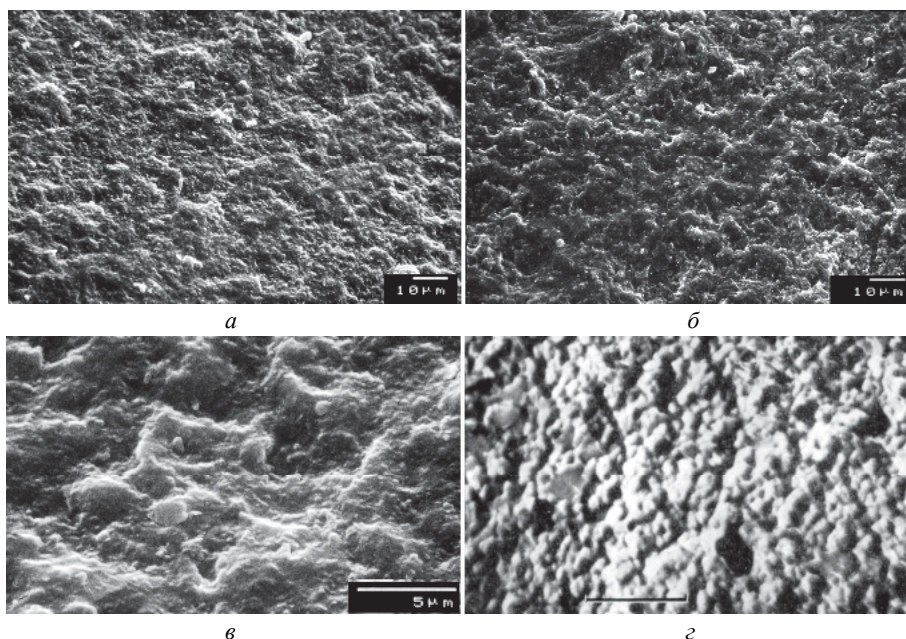


Рис. 2. Мікрогорбиста поверхня кременів:

a – з прошарку в мергелях сеноману, взірець 2/1; *б* – із губкового горизонту в мергелях танету, взірець 4; *в* – конкреції у вапняках турону, взірець 2; *г* – мікрогорбистий тип поверхні фтаніту (Північні Мугоджари, Росія) [10].

Мінеральний склад кримських кременів подібний до складу опок, поширених у карбонатних породах у басейнах Дону, Волги, Емби. У карбонатних породах є також домішки монтморилоніту і глауконіту [7]. Зазначимо, що значний вміст монтморилоніту з домішками цеоліту групи гейландиту та глауконіту виявлено також у досліджуваних мергелях і вапняках Кримських гір [1, 2].

Для з'ясування умов утворення кременів значний інтерес становить вивчення в них реліктів нанопланктону. Раніше вважали [8], що в осадових породах кремені утворюються хомогенним випаданням SiO_2 з морської води. Проте відомо, що в морській воді вміст кремнію низький і становить 3 мг/л, а для хомогенного осадження кремнезему необхідно, щоб його концентрація залежно від рН середовища досягала 100–120 мг/л. Тому утворення кременів хомогенним способом можливе лише в місцях, безпосередньо близьких до джерел надходження в морські басейни гідротермальних розчинів.

Найпростіші кремнієві організми – діатомові водорості, радіолярії і спонголіти (кремнієві губки) – здатні концентрувати кремній з морської води в сотні–тисячі разів. Тому більшість дослідників вважає, що силіцити, поширені в карбонатних породах, утворюються з решток кремнієвих організмів [5–10]. Після відмирання їхні залишки осідають на дно морського басейну. У процесі перетворення осаду в породу на стадії діагенезу органічні структури руйнуються, і в кремнієвих породах трапляються, звичайно, лише їхні релікти.

У взірцях кримських кременів виявлено фрагменти кремнієвих губок (рис. 5), діатомових водоростей (рис. 6), радіолярій (рис. 7), а також коколіти (рис. 8).

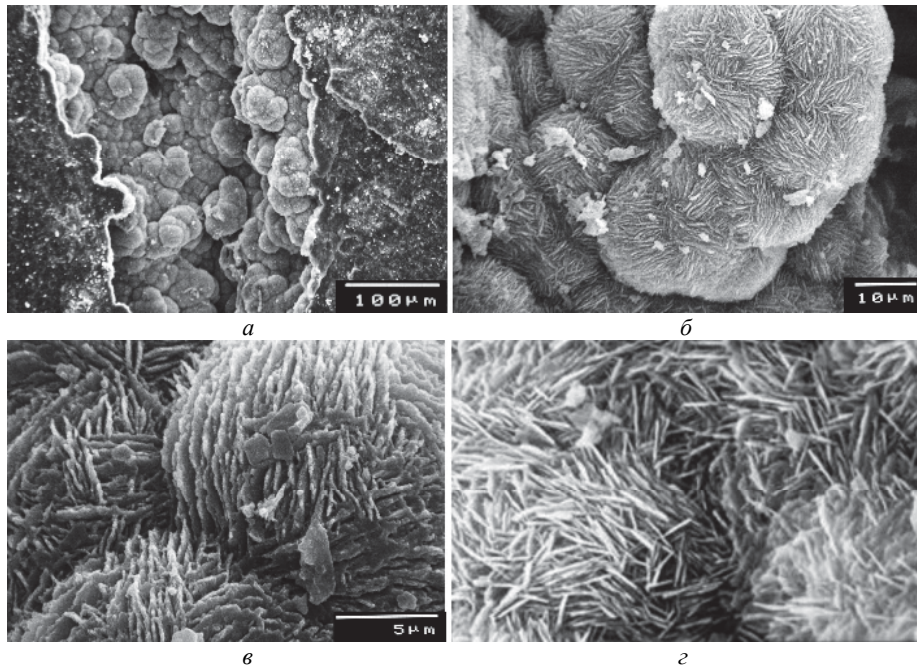


Рис. 3. Опал у порожнині кременю:
a–в – у конкреції, взірець 2/2; *г* – мікрофотографія опалу, за [12, 18].

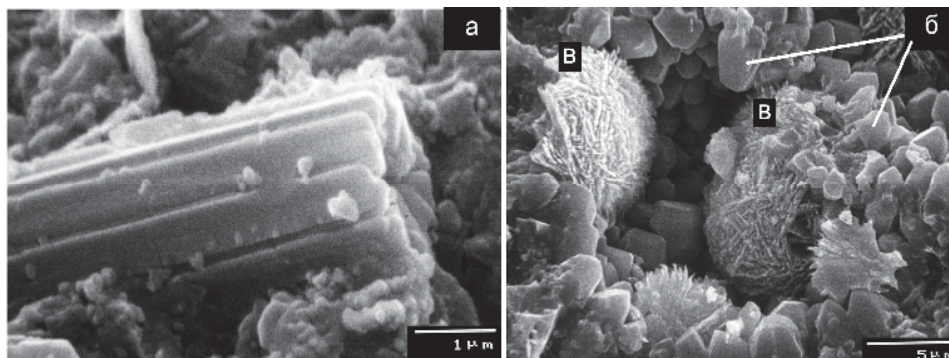


Рис. 4. Цеоліти в порожнинах кременю з губкового горизонту, взірець 3:
a – видовженої, планкоподібної форми; *б* – ізометрично-табличастої форми (гейландит); *в* – цеоліт сферичної форми (не визначений).

Заслугує на увагу той факт, що кремені у вигляді тонких прошарків і конкрецій поширені не по всьому стратиграфічному розрізу карбонатних порід, а трапляються в окремих його частинах. Складається враження, що більш-менш активний розвиток кремнієвих організмів відбувався тільки в окремих інтервалах геологічного часу, коли в морській воді був підвищений вміст кремнію. А це могло бути пов'язано з проявом вулканізму або з надходженням у морський басейн по конседиментаційних розломах гідротермальних розчинів.

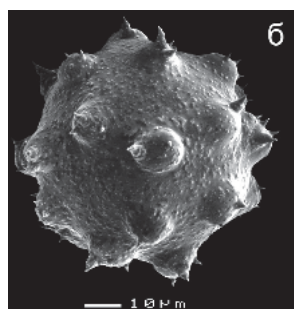
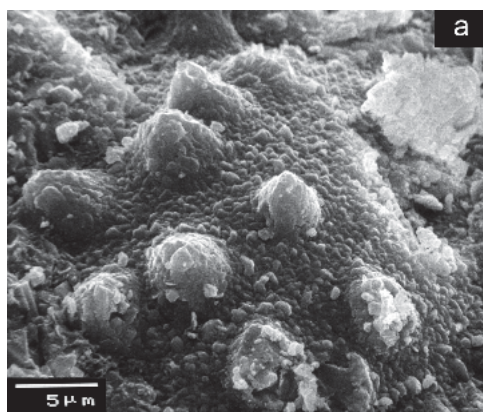


Рис. 5. Кремнієві губки:
a – фрагмент з губкового горизонту, взірець 3; *б* – мікрофотографія, за [13, 17].

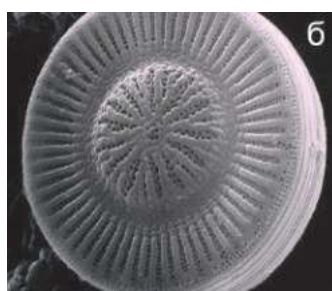
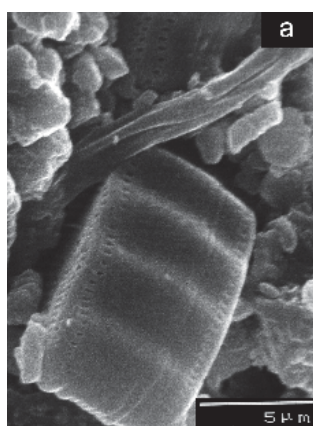


Рис. 6. Фрагмент діатомеї:
a – із прошарку кремня в мергелях сеноману, взірець 1; *б* – мікрофотографія діатомеї, за [14].

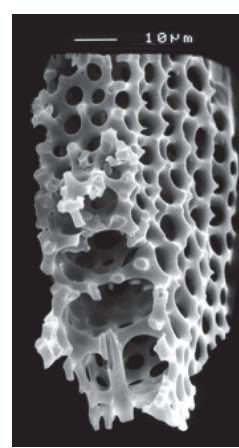
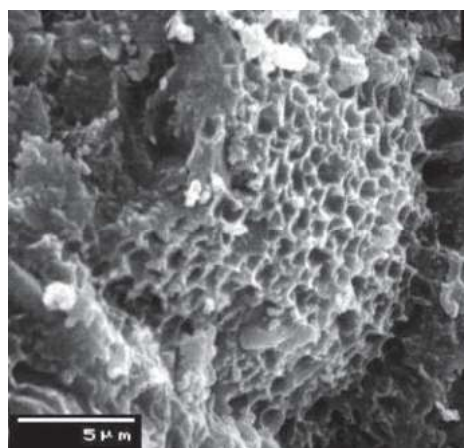


Рис. 7. Фрагменти радіолярій:
a – з губкового горизонту в мергелях маастрихту, взірець 3; *б* – мікрофотографія радіолярії, за [16].

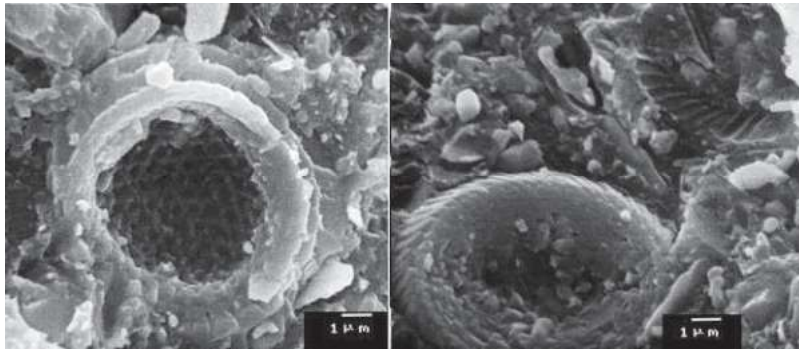


Рис. 8. Кокколіти в кремені губкового горизонту із мергелів маастрихту, взірець 3.

С. Смирнов зі співавт. [9] заперечують вплив вулканічної діяльності на розвиток кремнієвих організмів, оскільки на час формування карбонатних відкладів у досліджуваному ними регіоні не було проявів вулканічної діяльності.

Проте зазначимо, що в цьому районі не обов'язково повинен бути вулканізм під час нагромадження осадів у морському седиментаційному басейні. Тонкий пірокластичний матеріал (вулканічний попіл) може переноситися повітрям на сотні–тисячі кілометрів. Потрапляючи в морський басейн, вулканічний попіл зазнає гальміролізу з утворенням розчинних комплексних сполук кремнію, які легко доступні для засвоєння організмами.

Після випадання в осад решток кремнієвих організмів, імовірно, відбувалося їхнє розчинення з утворенням колоїдів, які з часом перетворювалися в гелеві згустки. Унаслідок зневоднення гелю утворювався рентгеноаморфний опал. Очевидно, на стадії діагенезу в процесі перетворення осаду в породу відбувалася перекристалізація опалу з утворенням інших поліморфних модифікацій кремнезему в такій послідовності:

опал → низькотемпературний кристобаліт → халцедон → кварц.

Швидкість переходу одних метастабільних фаз кремнезему в інші різна. На думку Ю. Сеньковського [8], за умов підвищення температури і стискування зрідка зберігається α -кристобаліт. Зазвичай, він розкристалізовується в халцедон, а потім у кварц. На ці фазові переходи кремнезему, крім термодинамічних умов середовища, впливають мінеральні й різноманітні органічні домішки [8].

Отже, унаслідок проведених досліджень вивчено мінеральний склад і мікроструктурні особливості кременів, поширених у верхньокрейдових і палеогенових мергелях та вапняках Гірського Криму. З'ясовано, що вони утворилися з найпростіших кремнієвих організмів, на розвиток яких значно впливали продукти вулканізму.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Білоніжка П. М. Сліди вулканізму в палеогенових відкладах Гірського Криму (за даними мінералогічних досліджень) / П. М. Білоніжка // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. – 2002. – Вип. 16. – С. 96–101.
2. Білоніжка П. М. Вплив вулканізму на формування верхньокрейдових відкладів Криму / П. М. Білоніжка // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. – 2004. – Вип. 18. – С. 96–101.

3. Геологическое строение Качинского поднятия Горного Крыма (стратиграфия кайнозоя, магматические, метаморфические и метасоматические образования) / [Под ред. О. А. Мазаровича и В. С. Милеева]. – М. : Изд-во МГУ, 1989. – 156 с.
4. Геологическое строение Качинского поднятия Горного Крыма (стратиграфия мезозоя) / [Под ред. О. А. Мазаровича и В. С. Милеева]. – М. : Изд-во МГУ, 1989. – 167 с.
5. Горбач Л. П. Кремниевые септарии из прослая кила в верхнемеловых отложениях Крыма / Л. П. Горбач, Л. С. Педан // Минерал. сб. – 1963. – № 17. – С. 75–81.
6. Крижевич С. С. Вода, кремнь, здоров'я / С. С. Крижевич. – Львів, 2011. – 56 с.
7. Муравьев В. И. О генезисе опок / В. И. Муравье // Литология и полезные ископаемые. – 1973. – № 4. – С. 94–106.
8. Сеньковский Ю. М. Силіцити крейди південно-західного схилу Східно-Європейської платформи / Ю. М. Сеньковський. – К.: Наук. думка, 1973. – 155 с.
9. Смирнов Г. А. Условия образования кремнистых тел в карбонатных породах / Г. А. Смирнов, Г. Г. Федорова, А. М. Тумпянский // Литология и полезные ископаемые. – 1969. – № 3. – С. 119–125.
10. Хворова И. В. Микроструктуры кремнистых пород / И. В. Хворова, А. Л. Дмитрик. – М. : Наука, 1972. – 102 с.
11. Яковлева М. Е. О рентгеновской диагностике кварца и халцедона / М. Е. Яковлева, О. Л. Свешникова, Т. С. Бут // Новые данные о минералах СССР. – М. : Наука, 1976. – С. 234–237.
12. Ilieva A. Structural state of opal siliceous rocks, Eastern Rhodope / A. Ilieva, B. Mihailova // Compt. rend. Acad. Bulg. Sci. – 2002. – Vol. 55, N 2. – P. 65–70.
13. Sarà M. Two new species of *Tethya* (*Porifera, Demospongiae*) from the Canary and Cape Verde Islands / M. Sarà & G. Bavestrello // Italian Journal of Zoology. – 1998. – Vol. 65. – P. 371–376.
14. Sims P. A. Evolution of the diatoms: insights from fossil, biological and molecular data / P. A. Sims, D. G. Mann & L. K. Medlin // Phycologia. – 2006. – Vol. 45. – P. 361–402.
15. Tschernich R. W. Zeolites of the world / Rudy W. Tschernich. – Geoscience Press, Inc., 1992. – 563 p.
16. Van de Paverd P. J. Recent Polycystine Radiolaria from the Snellius-II Expedition : Ph. D. thesis / P. J. Van de Paverd. – Center for Marine Earth Science (the Netherlands) and Paleontological Museum in Oslo (Norway), 1995. – 351 p.
17. Van Soest R. W. M. Tetractinellid and hadromerid sponges of the Sultanate of Oman / R. W. M. van Soest, E. J. Beglinger // Zoologische Mededelingen. – 2008. – Bd. 82.
18. Welton Joann E. SEM Petrology Atlas / Joann E. Welton. – American Association of Petroleum Geologists, 1984. – 237 p.

Стаття: надійшла до редакції 22.06.2014
прийнята до друку 24.09.2014

MINERAL COMPOSITION AND MICROSTRUCTURE OF FLINTS FROM THE UPPER CRETACEOUS AND PALAEOGENE DEPOSITS IN BODRAK RIVER BASIN (CRIMEA)

P. Bilonizhka, Yu. Datsyuk

*Ivan Franko National University of Lviv,
4, Hrushevskiy St., 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

The mineral composition and microstructures of flints (thin layers, nodules and sponge horizons in the marls and limestones of the Upper Cretaceous and Palaeogene in Crimea) have been studied on the basis of X-ray and electron microscopic analyzes. It has been found that flint mainly consists of chalcedony and chalcedony with small amount of low-temperature cristobalite. A microtuberous surface of flints is observed with electron scanning microscope. The opal and zeolites in microcaves, as well as fragments of silicon sponges, diatoms, radiolarians and coccoliths have being found. The conclusion is made that the flints are of biological genesis. They have been formed due to silicon organisms whose development has been influenced by volcanic products.

Key words: flint, chalcedony, cristobalite, opal, zeolites, silicon sponges, diatoms, radiolarians, coccoliths, the Upper Cretaceous, Palaeogene, Crimean mountains.

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРА КРЕМНЕЙ ИЗ ВЕРХНЕМЕЛОВЫХ И ПАЛЕОГЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ БАСЕЙНА р. БОДРАК (КРЫМ)

П. Билонижка, Ю. Дацюк

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

На основании рентгеновского и электронно-микроскопического анализов изучено минеральный состав и микроструктурные особенности кремней, залегающих в виде тонких прослоев, конкреций и губковых горизонтов в мергелях и известняках верхнего мела и палеогена Крымского полуострова. Выяснено, что кремни представлены в основном халцедоном и халцедоном с примесью низкотемпературного кристобалита. Под электронным микроскопом наблюдаются микробугорчатая поверхность кремней, фрагменты кремниевых губок, диатомей, радиолярий, кокколиты, а в микропустотах – выделения опала и цеолитов. Сделано вывод, что кремни биогенного происхождения. Они образовались из кремниевых организмов, на развитие которых значительное влияние оказывали продукты вулканизма.

Ключевые слова: кремнь, халцедон, кристобалит, опал, цеолиты, кремниевые губки, диатомей, радиолярии, кокколиты, верхний мел, палеоген, Крымские горы.

УДК 549.761.23:553.632(477.8)

ПОХОДЖЕННЯ ЛАНГБЕЙНІТУ В ПОКЛАДАХ КАЛІЙНИХ СОЛЕЙ ПЕРЕДКАРПАТТЯ

П. Білоніжка

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Грушевського, 4, 79005 м. Львів, Україна
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Вивчено походження лангбейніту в родовищах калійних солей Передкарпаття на підставі аналізу літературних даних і власних мінералогічних, геохімічних та експериментальних досліджень. Зазначено, що лангбейніт кристалізується із соляних розчинів за температури 37 °С і вище. Така порівняно висока температура в соляному басейні малоїмовірна, і погляди щодо седиментаційного й ранньодіагенетичного походження мінералу викликають сумнів. Унаслідок експериментальних досліджень з'ясовано, що походження лангбейніту післяседиментаційне. Він утворився на стадії катагенезу покладів калійних солей за умов підвищення температури й тиску, у процесі так званого термодинамометаморфізму внаслідок розпаду каїніту, шеніту, леоніту. Це підтверджене визначенням його віку К-Аг методом. На денній поверхні лангбейніт нестійкий, і залежно від стану вологості повітря відбувається його заміщення шенітом і епсомітом або леонітом і гексагідритом.

Ключові слова: лангбейніт, каїніт, шеніт, леоніт, соляні породи, післяседиментаційне походження, абсолютний вік, міоцен, Передкарпаття.

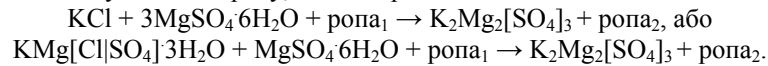
Для родовищ калійних солей, що утворилися в міоценову епоху у внутрішній зоні Передкарпатського прогину, характерні велика різноманітність соляних мінералів і мінеральних асоціацій, винятково високий вміст теригенного глинистого матеріалу, складна морфологія рудних тіл, різка просторова зміна їхнього мінерального складу, складчаста структура пластів соляних порід і тектонічні розривні порушення.

Тому з'ясування фізико-хімічних умов утворення й післяседиментаційного перетворення соляних мінералів – нелегке завдання. З огляду на це генезис багатьох соляних мінералів дослідники трактують по-різному. Значні труднощі виникають у з'ясуванні генезису лангбейніту, який є головним мінералом калійних соляних порід Передкарпатського регіону.

За даними Я. Вант-Гоффа (1936), лангбейніт кристалізується із соляних розчинів за температури 37 °С і вище. У досліджуваних родовищах лангбейніт утворює лангбейнітову, каїнітову, каїніт-лангбейнітову породи, а також входить до складу інших соляних порід. Він перебуває в тісній парагенетичній асоціації з галітом, каїнітом, сильвіном, кізеритом, полігалітом, з якими утворює зростки зернистих агрегатів, а також трапляється у вигляді монокристалів розміром до 4 см. Зокрема, В. Лобанова [12] описала мономінеральні утворення лангбейніту тетраедричної форми з зональною будовою. Наявність зональної будови лангбейніту вона трактувала як показник його первинного седиментаційного походження. В. Ковалевич [10], вивчаючи включення в соляних міне-

ралах, зауважив, що зональну будову можуть мати мінерали різного походження. М. Коробцова [11], беручи до уваги велику потужність і пластове залягання лангбейнітовмісних порід, також уважала, що лангбейніт має первинне походження.

М. Валяшко [5] висловив ідею, що лангбейніт утворився на стадії раннього діагенезу внаслідок взаємодії на дні соляного басейну первинно осаджених з ропи сильвіну і гексагідриту або каїніту і гексагідриту, згідно з реакціями



У такому разі склад ропи на хімічній діаграмі повинен бути десь на межі поля кристалізації лангбейніту з полем каїніту.

С. Ходькова [13] унаслідок детальних мікроскопічних досліджень лангбейнітових порід виділила такі відміни мінералу:

- склоподібний неперекристалізований глинистий;
- перекристалізований зернистий;
- у вигляді окремих кристалів та їхніх зростків тетраедричного й близько до нього обрису;
- паралельно-тичкуваті агрегати.

Місцями вона спостерігала також поступовий перехід від глинистого склоподібного неперекристалізованого до перекристалізованого середньо-, крупнозернистого лангбейніту. Услід за М. Валяшком С. Ходькова вважала лангбейніт ранньодіагенетичним мінералом. Причому лангбейніт у вигляді крупнозернистих утворень і паралельно-тичкуватих агрегатів, на її погляд, має дещо пізніше походження, ніж склоподібний неперекристалізований.

Проте чимало дослідників (Прехт, 1930; Лепешков, 1946 та ін.), беручи до уваги високу температуру кристалізації лангбейніту, вважає малоімовірним його утворення на дні седиментаційного басейну.

На наш погляд, порівняно висока температура на дні соляного басейну могла бути лише в тому випадку, коли ропа соляних лагун, сконцентрована до кристалізації калійно-магнієвих солей, була затоплена поверхневими порівняно слабо мінералізованими водами. У такому разі в соляному басейні могли існувати два чітко розділені шари: нижній з висококонцентрованою ропою і верхній з невеликим вмістом солей. Під дією сонячного проміння прогрівалися обидва шари. В нічний час верхній шар соляних розчинів охолоджувався, а температура в нижньому шарі зберігалася порівняно високою. Із нижнього шару ропи відбувалося осадження солей. Нині цей процес відомий як висолювання.

Утворення двох шарів соляних розчинів відоме в сучасних озерах. М. Валяшко [5] спостерігав таке явище у 1938 р. на озері Кок-Чага в Хорезмському оазисі. У це озеро завглибшки 3,5 м прорвалися аричні води і затопили його, утворивши два шари ропи. У верхньому шарі температура була 27 °С, густина – 1,070 г/см³, а в нижньому температура досягала 54–57 °С, а густина – 1,28 г/см³. А. Дзенс-Литовський (1953) описав оз. Курортне в Ілєцьку, де температура нижнього шару ропи досягала 61 °С. За спостереженнями А. Колеснінського (1902), на оз. Медве (Угорщина) на глибині 1,32 м під верхнім шаром слабкої ропи є нижній шар концентрованої ропи, температура якого досягала 71 °С [5].

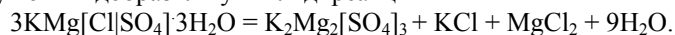
Можливо, такі рідкісні явища з утворенням двох незмішуваних шарів ропи різної концентрації й температури траплялися й у міоценовий час у соляних лагунах Перед-

карпаття. У такому разі лангбейніт міг безпосередньо кристалізуватися з висококонцентрованої ропи або ж утворюватися на стадії раннього діагенезу внаслідок взаємодії раніше утворених соляних мінералів.

Інший погляд на походження лангбейніту висловили С. Гемп та С. Корінь [7]. Дослідники виділили в історії розвитку покладів калійно-магнієвих солей Передкарпаття два етапи. Перший етап пов'язаний з формуванням осадів солей та їхнім перетворенням у соляні породи, а другий зумовлений ростом складчастих споруд Карпат, який захопив і внутрішню зону Передкарпатського прогину. Унаслідок тектонічних рухів у Карпатах утворилися численні насуви-скиби, які частково насунені й на внутрішню зону прогину. Пласти соляних порід Передкарпаття також зім'яті в складки, розірвані й насунені одні на одних. Нема сумніву в тому, що інтенсивні деформації соляних утворень супроводжувалися підвищенням температури й тиску.

Під впливом цих чинників соляні породи зазнали суттєвих змін. Особливо нестійкими були мінерали, які містять у структурі кристалізаційну воду, тобто кристалогідрати. За умов підвищеної температури відбувалася їхня дегідратація й утворення безводних або маловодних мінералів. Найбільшу увагу С. Гемп та С. Корінь [7] приділили процесам зміни каїніту, який є одним із головних мінералів калійних солей Передкарпаття.

На засадах теоретичних позицій термодинаміки утворення лангбейніту внаслідок розпаду каїніту вони відобразили у вигляді реакції

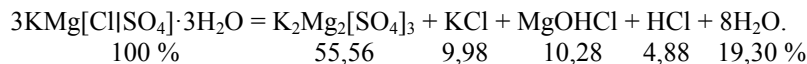


Оскільки ця реакція ґрунтується на теоретичному припущенні, то виникла необхідність з'ясувати, наскільки вона відображає реальні процеси.

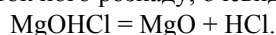
Для вивчення фаз перетворення каїніту, а також шеніту й леоніту за умов підвищеної температури ми провели експериментальні дослідження. Матеріалом для дослідів слугували зернисті агрегати каїніту з Домбровського кар'єру, а також кристали шеніту й волокнисті утворення леоніту зі Стебницького рудника. Проби кожного мінералу нагрівали в муфельній печі з терморегулятором за температури від 50 до 600 °С залежно від хімічного складу і структури мінералу. Тривалість нагрівання кожної проби – 30 хв. Мінерали і продукти їхнього нагрівання досліджували за допомогою рентгенівського аналізу [2–4].

З'ясовано, що дифрактограма каїніту, нагрітого до 100 °С, подібна до дифрактограми природного каїніту, однак інтенсивність його рефлексів дещо слабша. Це пов'язано з початком руйнування мінералу і виділенням кристалізаційної води. Унаслідок нагрівання каїніту до 200 °С його кристалічна структура ще зберігається, проте інтенсивність рефлексів ще зменшилася, тобто процес руйнування мінералу триває. Подальше нагрівання каїніту до температури 300 °С зумовлює повне руйнування його структури, про що свідчить відсутність його рефлексів на дифрактограмі [4]. Ці дані добре узгоджуються з результатами термічних аналізів. На кривій ДТА простежується інтенсивний ендотермічний ефект з найбільшим розвитком за температури 275 °С [1].

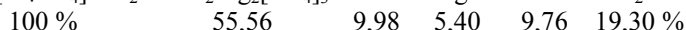
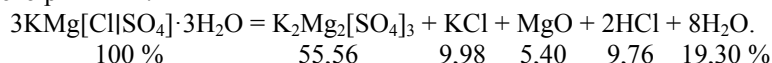
Унаслідок руйнування каїніту утворилися лангбейніт (0,404, 0,314, 0,298, 0,274, 0,265, 0,240 нм), сильвін (0,314, 0,222, 0,1815 нм) і, очевидно, гідроксохлорид магнію (0,54, 0,51, 0,49, 0,438 нм). Процес руйнування каїніту, найімовірніше, відбувається за такою схемою:



Дифрактограма каїніту, нагрітого до 400 °С, подібна до дифрактограми продуктів його розпаду, утворених за температури 300 °С, проте інтенсивність рефлексів MgOHCl слабкіша, що свідчить про початок його розпаду, очевидно, за схемою



З огляду на це остаточний розпад каїніту з утворенням нових фаз можна описати у вигляді такого рівняння:



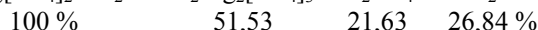
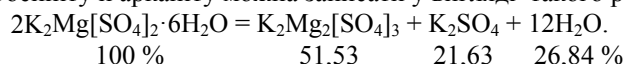
Наявність відбиття MgO (периклазу) фіксована на дифрактограмі прожареного лангбейніту у вигляді відбиття 0,211 нм [4].

Зазначимо, що, згідно з теоретичною формулою, вміст кристалізаційної води в каїніті становить 21,71 %. Однак хімічні аналізи дають занижений вміст води. Водночас втрата маси каїніту в процесі нагрівання, за даними термічних досліджень (термоваговий аналіз), становить 29 % [1]. Пояснити ці чинники раніше було складно, оскільки продукти перетворення каїніту під впливом нагрівання не були вивчені.

На стадії катагенезу утворення лангбейніту відбувається також унаслідок руйнування шеніту і леоніту. Про це свідчать результати наших експериментальних досліджень [2, 3].

Зокрема, за $T \sim 80$ °С починається руйнування шеніту $\text{K}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ й утворення леоніту $\text{K}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Подальше нагрівання мінералу до 100 °С приводить до руйнування леоніту та утворення, ймовірно, двоводної солі $\text{K}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, яка за температури ~ 150 °С руйнується. З продуктів її розпаду утворюються лангбейніт (0,57, 0,406, 0,314, 0,300, 0,276, 0,265, 0,240, 0,228 нм) і арканіт K_2SO_4 (0,417, 0,373, 0,314, 0,300, 0,290 нм).

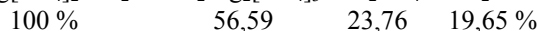
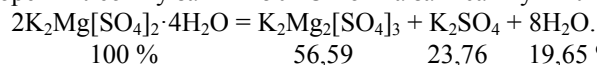
Остаточне руйнування шеніту за підвищеної температури та утворення з продуктів його розпаду лангбейніту й арканіту можна записати у вигляді такого рівняння:



Дегідратація природного леоніту відбувається за дещо вищої температури. Зокрема, на дифрактограмах леоніту, нагрітого до 100 і 150 °С, є всі відбиття, властиві його природному утворенню [2]. Подальше нагрівання леоніту до 200 °С приводить до повного руйнування його кристалічної структури й утворення, найвірогідніше, двоводної солі $\text{K}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. На дифрактограмі простежуються її відбиття: 0,67, 0,56, 0,52, 0,493, 0,473, 0,363, 0,356, 0,333, 0,315, 0,308, 0,304, 0,301, 0,291, 0,287, 0,284, 0,267, 0,256, 0,243, 0,230, 0,224, 0,222, 0,217 нм та ін. Очевидно, ця двоводна сіль метастабільна й за природних умов не зберігається.

Нагрівання леоніту до 250 °С призводить до повного руйнування двоводної солі й утворення з продуктів її розпаду лангбейніту (0,57, 0,406, 0,315, 0,301, 0,275, 0,266, 0,241, 0,228, 0,217 нм та ін.) та арканіту (0,417, 0,375, 0,314, 0,300, 0,290 нм та ін.).

Процес перетворення леоніту за $T = 250$ °С можна записати у вигляді рівняння



Отже, перетворення природного леоніту відбувається за значно вищої температури, порівняно з леонітом, утвореним за лабораторних умов у процесі руйнування шеніту. Це, очевидно, можна пояснити ліпшою окристалізованістю природного леоніту.

В. Ковалевич [9, 10] на підставі вивчення включень у лангбейніті й у перекристалізованому галіті, який перебував з ним у парагенетичній асоціації, з'ясував, що соляні роз-

чини включень насичені газовими компонентами і перебувають під високим тиском. Температура гомогенізації включень коливається від 56 до 77 °С і в середньому дорівнює 71 °С, а $T_{\text{гом}}$ включень у галіті з сільвіну досягає навіть 100–120 °С. Газова фаза має високий внутрішній тиск, який подекуди досягає 240–280 атм. Завдяки проведеним дослідженням В. Ковалевич також дійшов висновку, що основна маса лангбейніту утворилася внаслідок перекристалізації соляних мінералів на стадії катагенезу.

Отже, результати наших експериментальних досліджень щодо утворення лангбейніту внаслідок руйнування каїніту, шеніту й леоніту на стадії катагенезу під впливом підвищеної температури і тиску підтверджені даними визначення включень у мінералах соляних родовищ Передкарпаття. Зазначимо, що за умов високого тиску стабільніші мінерали, які займають менший об'єм, тобто мають більшу густину. У цьому разі стабільніші лангбейніт (2,83 г/см³) і арканіт (2,66), а не каїніт (2,13), шеніт (2,03) і леоніт (2,20 г/см³).

Для з'ясування питання, якого ж усе-таки походження лангбейніт – седиментогенного, ранньодіагенетичного чи катагенетичного, – виконано визначення його віку калій-аргоновим методом. У ході аналізів визначено, що вік лангбейніту Стебницького і Калуш-Голинського родовищ коливається від 15,93 до 13,63 млн років і в середньому дорівнює 14,3 млн років (за 11 пробами). А вік двох проб лангбейніту виявився ще молодшим: 9,61 та 5,83 млн років [6].

Важливо зазначити, що за віком лангбейніт цих родовищ суттєво не відрізняється, хоча його стратиграфічне положення різне. Зокрема, калійні солі Стебницького родовища приурочені до відкладів воротищенської світи, стратиграфічним аналогом якої є егер, егенбург Центрального Паратетису; за шкалою абсолютної геохронології їхній вік становить 23,8–18,8 млн років. Стратиграфічне положення калійних солей Калуш-Голинського родовища дискусійне. Його пов'язують зі стебницькою й тираською світами, стратиграфічними аналогами яких вважають, відповідно, отнанг і баденій Центрального Паратетису. Згідно зі шкалою абсолютної геохронології, вік стебницької світи коливається в межах 18,4–17,7 млн років, а тираської – близько 15 млн років [6].

Зазначимо, що склад глинистих мінералів соляних порід Калуш-Голинського родовища нічим не відрізняється від складу таких мінералів Стебницького родовища і різко відрізняється від глинистих мінералів соляних порід тираської світи. Тому можливо, що Калуш-Голинське родовище калійних солей приурочене до стебницької, а не до тираської світи. Отже, результати датування лангбейніту підтверджують його післяседиментарне (катагенетичне) походження.

Тепер нема жодного сумніву в тому, що висновок С. Ходькової [13] про те, що за “умов пізнього діагенезу, катагенезу” лангбейніт не утворювався, є помилковим.

Оскільки лангбейніт утворюється за умов підвищеної температури, то в середовищі денної поверхні він нестійкий і зазнає змін. За даними Я. Яржемського [14], у вологому середовищі під впливом пари води він перетворюється в шеніт і епсоміт. Інша картина зміни лангбейніту простежується в разі зберігання його в музеях і лабораторіях. У цьому випадку за умов звичайної температури й нормальної вологості повітря він покривається з поверхні білою кіркою (завтовшки 2–3 мм) новоутворених мінералів, яка захищає його від подальшого звітрювання. Продукти заміщення лангбейніту ми діагностували за допомогою рентгенівського аналізу.

На одержаній дифрактограмі простежуються відбиття леоніту (0,607, 0,587, 0,492, 0,475, 0,421, 0,397, 0,347, 0,341, 0,303, 0,288, 0,273, 0,262, 0,238 нм та ін.) і гексагідриту (0,542, 0,506, 0,485, 0,438, 0,403, 0,375, 0,373 нм та ін.).

Отже, на підставі аналізу й узагальнення геологічних, петрографічних, мінералогічних і геохімічних даних та власних мінералого-геохімічних і експериментальних досліджень можна зробити висновок, що лангбейніт теоретично може утворитися з ропи соляного басейну в процесі так званого висолювання. Однак таке явище в природі рідкісне. Основна маса лангбейніту, поширеного в лангбейнітовій, каїніт-лангбейнітовій і каїнітовій породах, має післяседиментаційне походження. Він утворився на стадії катагенезу, у процесі так званого термодинамометаморфізму за умов підвищених значень температури й тиску внаслідок розпаду каїніту, шеніту, леоніту.

На денній поверхні лангбейніт нестійкий і залежно від вологості повітря зазнає заміщення шенітом і епсомітом або леонітом і гексагідритом.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Білоніжка П. М. Кристаллы каинита Стебницкого калийного месторождения в Прикарпатье / П. М. Білоніжка, В. В. Малашевский // *Мінерал. сб.* – 1961. – № 15. – С. 277–284.
2. Білоніжка П. Леоніт із покладів калійних солей Передкарпаття та його перетворення / П. Білоніжка // *Мінерал. зб.* – 2003. – № 53, вип. 1–2. – С. 117–121.
3. Білоніжка П. Шеніт із галогенних відкладів Передкарпаття і його перетворення в процесі нагрівання / П. Білоніжка, І. Мамчур // *Мінерал. зб.* – 2004. – № 54, вип. 2. – С. 224–229.
4. Білоніжка П. М. Фазові перетворення каїніту в процесі нагрівання та їхнє геологічне значення / П. М. Білоніжка // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол.* – 2001. – Вип. 15. – С. 77–82.
5. Валяшко М. Г. Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей / М. Г. Валяшко. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1962. – 397 с. 5
6. Вуйтович А. Каїніт і лангбейніт Передкарпаття: радіометричне датування та умови утворення / А. Вуйтович, С. Гринів, П. Білоніжка // *Мінерал. зб.* – 2002. – № 52, вип. 2. – С. 111–118.
7. Гемп С. Д. Роль метаморфизма в формировании минерального состава калийных солей Предкарпатья / С. Д. Гемп, С. С. Коринь // *Сов. геология.* – 1980. – № 37. – С. 104–109.
8. Гемп С. Д. Термодинамометаморфизм сульфатных калийно-магнєвых солей / С. Д. Гемп, Н. М. Джиноридзе, В. И. Раевский // *Литолого-фациальные и геохимические проблемы соленакопления.* – Л., 1985. – С. 48–59.
9. Ковалевич В. М. Физико-химические условия формирования солей Стебницкого калийного месторождения / В. М. Ковалевич. – Киев : Наук. думка, 1978. – 99 с.
10. Ковалевич В. М. Генезис лангбейніта Предкарпатья по данным исследования включений минералообразующих растворов / В. М. Ковалевич // *Геология и геохимия неметаллических полезных ископаемых.* – Киев : Наук. думка, 1982. – С. 32–41.
11. Коробцова М. С. Мінералогія калійних месторождений Восточного Прикарпатья / М. С. Коробцова // *Вопр. мінералогии осадочных образований.* – 1955. – Кн. 2. – С. 3–137.
12. Лобанова В. В. Вопросы петрографии калийных залежей Восточного Предкарпатья / В. В. Лобанова // *Тр. ВНИИ галургии.* – 1956. – Вып. 32. – С. 164–214.

13. Ходькова С. В. Лангбейнит Предкарпаття и его парагенезисы / С. В. Ходькова // Литология и полезные ископаемые. – 1968. – № 6. – С. 73–85.
14. Яржемский Я. Я. О шенитизации лангбейнита в парах воды / Я. Я. Яржемский // Докл. АН СССР. – 1950. – Т. 74, № 5. – С. 1015–1017.

*Стаття: надійшла до редакції 22.06.2014
прийнята до друку 24.09.2014*

GENESIS OF LANGBEINITE IN POTASH DEPOSITS OF PRECARPATHIANS

P. Bilonizhka

*Ivan Franko National University of Lviv,
4, Hrushevskiy St., 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

The origin of langbeinite in the potash deposits of Precarpathians has been studied based on the analysis of literature data and own mineralogical, geochemical, and experimental studies. It is believed that langbeinite crystallizes from salt solutions at 37 °C and above. Such a relatively high temperature in the saline basin is unlikely therefore the existing point of view about its sedimentation or early-diagenetic origin is questionable. The experimental investigations show that the mineral has post-sedimentary origin. Langbeinite is formed on katagenetic stage of potash salts with increase of temperature and pressure during thermo-dynamic metamorphism by kainite, schoenite and leonite. This is confirmed by the definition of its age (K-Ar method). Langbeinite is unstable at the surface, and is replaced (depending on the humidity) by schoenite and epsomite, or leonite and hexahydrite.

Key words: langbeinite, kainite, schoenite, leonite, salt rock, post-sedimentary origin, absolute age, Miocene, Precarpathians.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ ЛАНГБЕЙНИТА В ЗАЛЕЖАХ КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ ПРЕДКАРПАТЯ

П. Билонизжа

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

Изучено происхождение лангбейнита в залежах калийных солей Предкарпаття на основании анализа литературных данных и собственных минералогических, геохимических и экспериментальных исследований. Отмечено, что лангбейнит кристаллизуется из соляных растворов при температуре 37 °C и выше. Такая сравнительно высокая температура в соляном бассейне маловероятна, поэтому существующие точки зрения относительно его седиментационного и раннедиагенетического происхождения вызывают сомнения. В резуль-

тате експериментальних досліджень встановлено, що походження мінерала постседиментаційне. Лангбейніт утворився на стадії катагенезу калійних солей в умовах підвищення температури і тиску, в процесі термодинамометаморфізму за рахунок розпаду каїніту, шеніту і леоніту. Це підтверджено визначенням віку мінерала К-Аг методом. На днівній поверхні лангбейніт нестійкий, і (в залежності від вологості повітря) його заміщають шеніт і епсоміт або леоніт і гексагідрит.

Ключевые слова: лангбейніт, каїніт, шеніт, леоніт, соляні породи, постседиментаційне походження, абсолютний вік, міоцен, Предкарпаття.

УДК 548.4:550.4:549:551.263.036:553.98(477-924.52)

ВУГЛЕВОДНІ ФЛЮЇДНИХ ВКЛЮЧЕНЬ У МІНЕРАЛАХ НАФТОГАЗОНОСНИХ ПОРОДНИХ КОМПЛЕКСІВ КРОСНЕНСЬКОЇ ЗОНИ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ (СТАН І ПРІОРИТЕТИ ДОСЛІДЖЕНЬ)

І. Наумко, Г. Занкович

*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79060 м. Львів, Україна
E-mail: igggk@mail.lviv.ua*

Проаналізовано й узагальнено результати вивчення мінералого-геохімічних особливостей порід і флюїдних включень у мінералах Кросненської зони Українських Карпат. У включеннях виявлено значне поширення вуглеводневих сполук у складі мігрувальних флюїдів. Їхній вплив на післяседиментогенні зміни нафтогазоносних породних комплексів виявився у перетвореннях мінералів вмісних порід і формуванні прожилково-вкрапленої мінералізації. Зроблено висновок про важливість дослідження прожилково-вкрапленої мінералізації для відтворення умов глибинного мінералофлюїдогенезу, його впливу на синтез і генезис вуглеводнів, їхню міграцію й локалізацію в покладах. Найважливіші завдання, які вирішують за допомогою вивчення флюїдних включень у мінералах, такі: визначення температури, тиску і складу флюїдів, їхнього генезису, відтворення шляхів міграції й побудова схеми еволюції флюїдів, створення моделі післяседиментаційного мінералогенезу за участю вуглеводневих речовин. Це сприятиме з'ясуванню фізико-хімічної природи і просторово-часової послідовності проявів вуглеводневмісних флюїдів у породах Кросненської зони Українських Карпат, яка перспективна на газ і нафту. Передусім це стосується її північно-західної частини, на продовженні якої в Польщі відкрито низку родовищ нафти і газу.

Ключові слова: флюїдні включення, вуглеводні, прожилково-вкраплена мінералізація, мінералогенез, Кросненська зона, Українські Карпати.

На сучасному етапі за потреби забезпечення приросту запасів вуглеводнів в Україні зростає важливість досліджень Складчастих Карпат як перспективної області Карпатської нафтогазоносної провінції [22], зокрема, ще мало вивчена на газоносність Кросненська структурно-фаціальна зона, незважаючи на значні обсяги проведеного тут структурно-розшукового, розшуково-розвідувального і параметричного буріння. Відкриття Гринявського газового родовища, наявність у низці свердловин припливів горючого газу, інколи з конденсатом [26], результати буріння й випробовування двох свердловин у межах Лютнянської структури зумовили необхідність розробки нових підходів до визначення перспектив розшуків і відкриття промислових покладів вуглеводнів.

З огляду на це актуальним є вивчення за флюїдними включеннями [50] умов як післяседиментогенних перетворень осадових товщ загалом і порід-колекторів зокрема, так і формування прожилково-вкрапленої мінералізації – продукту заліковування міграційних тріщин і безпосереднього показника процесів міграції вуглеводневих флюїдів [33, 42].

Складчасті Карпати є результатом формування великих насувних структур під впливом дрейфу Панонської плити у напрямі Східноєвропейської платформи [18]. Унаслідок цього відбувалося скальпування крейдово-палеогенових відкладів та їхнє пересування на північний схід [9] з утворенням численних тріщин і формуванням під час їхнього заліковування жильної та прожилково-вкрапленої мінералізації. Флюїдний режим процесу жильного і прожилково-вкрапленого мінералогенезу вивчало багато дослідників, отримані результати висвітлено в численних опублікованих працях, насамперед узагальнювальних монографічних зведеннях, у тім числі генетичного спрямування [22, 29, 30, 45]. Вивчення й порівняння мінерального складу, товщини і простягання прожилків епігенетичного походження з тріщин різного генезису, з'ясування впливу геологічних чинників на їхній розподіл, орієнтування і склад, виявлення зв'язку з вмісними породами і нафтогазоносністю в межах різних структурно-фаціальних одиниць Карпатської нафтогазоносної провінції започатковано працями [7, 8, 25, 38, 39 та ін.]. Згідно з цими даними, переважають кальцитові прожилки, помітно збагачені в Карпатах нафтовими бітумами (у відслоненнях) та нафтою (у нафтових родовищах). Подекуди наявні тверді чорні бітуми типу антраксоліту [36]. Незалежно від віку порід, у яких вони трапляються (від крейдових до палеогенових), час утворення прожилків тектонічного походження визначають як післяпалеогеновий [38].

Розглянемо детальніше матеріали, присвячені власне Кросненській зоні.

Кросненська зона – важливий структурний елемент Складчастих Карпат у межах України. Її геологічна структура формувалася за специфічних умов значного прогинання охопленої нею території в межиріччі Сяну й Ріки, чим вона відрізняється від свого продовження в Західних Карпатах у вигляді Сілезької зони (Польща). Однак і в східному напрямі від басейну Ріки вона теж зазнає підняття. Щодо верхньої крейди, то тут вона представлена лолінською й урдинською світами, фаціально близькими до істебнянських верств Сілезької зони Польських Карпат [22].

Переважно олігоцен-нижньоміоценові відклади, що представлені малопотужними менілітовими верствами, верецькою і кросненською світами, вивіщують зону між витоків Дністра, Сяну й Ужу і до околиць Міжгір'я. Кросненську зону поділяють на Турківську й Бітлянську (Сойменсько-Свидовецьку) підзони, а їх, відповідно, – на серію лусок, розділених між собою поздовжніми розривними порушеннями типу насувів [10]. Лінії чола Кросненського покриття властива зміна орієнтації: до околиць с. Розлуч вона має субширотне простягання, далі до Міжгір'я змінює його на субмеридіональне, а потім знову на субширотне. Крайньою з півночі Турківського субпокриття є Гронзівська луска, представлена пісковиками нижньокросненської підсвіти в чолі насуву і глинистими породами верхньокросненської підсвіти в тилевій частині. Наступна Шум'яцька луска завширшки 0,2–0,8 км простежується лише між с. Вовче і м. Турка, де зливається зі значно ширшою (1,5–3,0 км) Лімницькою, що простягається від державного кордону до с. Завадівка і виклинує. На заході в ній розміщена Хащівська антикліналь з породами верецької світи в ядрі. За даними буріння, східним продовженням цієї структури є глибинні Загорівська й Турківська складки. Значно довшою є наступна, Ропавська луска (ширина – 2,0–3,5 км), яка на схід від перетину р. Стрий роздвоюється. Південна, Яблоньківська, луска з верецькими утвореннями в чолі насуву простягається вузькою (1–2 км) смугою до Сможівського підняття, де обмежена поперечними скидами. Усі названі луски є складовими Турківської підзони з характерним для неї тричленним поділом кросненського розрізу [22]. Друга складова зони Кросно – Бітлянська (Сойменсько-

Свидовецька) підзона також охоплює серію лусок різної протяжності. Досі ще не визначено чітких меж цих лусок, і дослідники висвітлюють їх по-різному.

Крейдово-палеогенові відклади перебувають на стадії раннього й середнього катагенезу [1, 7 та ін.].

Для хімічного складу аргілітів (фракція до 0,001 мм) кросненських верств, що входять до складу головецької й верховинської світ у межах Кросненської зони (райони сіл Яблуниця, Яворів, Ясиня тощо), характерний підвищений вміст лугів, насамперед K_2O , кількість Al_2O_3 досить значна і залежить від домішок хлориту [8]. Аргіліти за розрізом св. 2-Бориня мають такий хімічний склад, %: SiO_2 – 50,9, TiO_2 – 1,16, Al_2O_3 – 16,98, FeO – 2,66, MnO – 0,18, CaO – 4,67, MgO – 0,6, K_2O – 2,93, Na_2O – 1,05, H_2O^- – 1,44, H_2O^+ – 6,17, CO_2 – 3,78, P_2O_5 – 0,18, FeS_2 – 3,82, органічна речовина – 3,13, сума – 99,65; мінеральний склад, %: гідрослюда – 41,90, монтморилоніт, каолініт, хлорит – 24,20, кварц – 17,85, кальцит – 8,75, K_2O в глинистій фракції – 4,43 [7]. Геотермічний градієнт становить $2,75\text{ }^\circ\text{C}/100\text{ м}$.

Породи на глибині 5,14 км св. 2-Бориня зазнали значніших катагенних змін, ніж на цій же глибині в Скибовій зоні [7].

Особливості прожилково-вкрапленої мінералізації породних комплексів Кросненської зони. Тріщини в осадових породах утворюють паралельні й субпаралельні системи. Ці тріщини починали формуватися, можливо, ще на стадії літифікації осаду, особливо за умов градієнтів тиску, а далі поновлювалися, про що, подібно до [24], пише В. Краюшкін [25], з одного боку, доходячи висновку про “парагенезис” тріщин з тектонічними деформаціями, а з іншого, – допускаючи виникнення частини тріщин (для сланців і аргілітів) унаслідок оживлення діагенних тріщин. На початковій стадії тріщиноутворення можливе накладення пізніших стадій.

Прожилки різноорієнтовані, їхня товщина загалом коливається від 0,05 до 10 мм [11, 12, 36, 38]. Товщина власне кальцитових жил досягає 10 см і змінюється навіть у межах відслонення. Серед них домінують жили з крутим падінням ($60\text{--}90^\circ$), тобто субвертикальні й вертикальні, причому найбільшої крутості ($75\text{--}90^\circ$) і товщини вони досягають саме у кросненській світі [46].

Прожилки складені кальцитом, кварцом, кальцитом з домішками кварцу, бариту, доломіту, галіту, ангідриту, гіпсу, халцедону, піриту, Mn-сполук та іншими мінералами [38 та ін.]. Кальцит трапляється у вигляді кристалічних індивідів різного габітусу, гранулярних агрегатів, полісинтетично здвійникованих агрегатів, з домішками. У центральній частині карбонатних жил часто розвинуті кристали кварцу типу мармароських “діамантів”. Кальцит представлений трьома генераціями. Для мінералу першої генерації характерна масивна текстура, молочно-білий колір та дзеркала ковзання. Кальцит другої генерації зазвичай ромбодричного габітусу, сірого або смоляно-чорного кольору. Кристали кальциту третьої генерації темнозабарвлені й сірувато-білого кольору. Для деяких кристалів характерна зональність від сірого до чорного кольорів. Кристали цього кальциту нарастають на кристалах кварцу [11, 12, 38, 46].

Характерним є склад карбонатно-кварцових жил і прожилків з кристалами кварцу, які за досконалість кристаломорфології отримали назву мармароські “діаманти”. Його типові представники ромбодричного і псевдокубічного габітусу повсякчас тісно контактують з твердими вуглецевистими сполуками типу антраксоліту й нерідко оточені антраксолітом з усіх боків, немовби зависають у ньому [22].

Термобаричні особливості мінералогенезу і складу флюїдів періоду формування прожилково-вкрапленої мінералізації Кросненської зони. Кальцит-ангідрит-кварцові прожилки, пов'язані з нафтогазоносними верствами. Флюїдні включення (табл. 1) у дрібнокристалічному кальциті загалом нерівномірно насичують зерна мінералу. Найчастіше неоднорідність виявляється у чергуванні зон тріщинуватості, перенасичених включеннями, з прозорими ділянками. Первинні (?) (рис. 1, а) чи ранньовторинні (див. рис. 1, б) включення розташовані у вигляді відокремлених груп поза видимим зв'язком із площинами залікованих тріщин, пізньовторинні – у площинах залікованих тріщин за спайністю [51]. Температура гомогенізації $T_{\text{гом}}$ газиво-рідких включень у мінералах прожилків у межах різних родовищ регіону коливається від 105 до 218 °С (у рідку фазу) (див. табл. 1). Витриманий інтервал $T_{\text{гом}}$ газиво-рідких включень у кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації за розрізом св. 1-Бітля становить 215–218 °С.

Таблиця 1

Характеристика включень флюїдів прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах Кросненської зони Українських Карпат [51]

| Номер проби, свердловина | Мінерал, вмісна порода | Інтервал відбирання проби, м | Характеристика включень | Температура гомогенізації, °С (у рідку фазу) |
|--------------------------|---------------------------------|------------------------------|--|--|
| 1982, 1-Бітля | Кальцит із прожилка в аргіліті | 2 289–2 303 | $L + G = 90 + 10$ (у площинах залікованих тріщин за спайністю) | 140 |
| 1983, 1-Бітля | Кальцит із виділення в аргіліті | 2 239–2 247 | $L + G = 70 + 30$ (у вигляді відокремлених груп поза видимим зв'язком із площинами залікованих тріщин); $L + G = 80 + 20$; $L + G = 90 + 10$ (у площинах залікованих тріщин за спайністю) | 215–218 160–185 105 |

У складі летких компонентів флюїдних включень у мінералах з прожилків у відкладах Кросненської зони домінує метан. Основною складовою частиною газової фази включень у кальциті зі св. 1-Бітля виявився CH_4 з концентрацією 91,2 об. %, визначено також етан (3,3) і пропан (3,8 об. %) [51]. Значний вміст газу характерний і для всіх взірців порід, відібраних з різних інтервалів св. 1-Гринявська (1 725–4 366 м) Гринявського газового родовища: флюїдні включення у мінералах прожилків містять 99,0–100,0 об. % CH_4 , вмісні теригенні породи – 95,4–100,0 об. %, а починаючи з принасувної зони і глибше в інтенсивно дислокованих породах параавтохтона під Чорногірським насувом у їхньому складі з'являються C_2H_6 (до 0,8 об. %) і C_3H_8 (до 0,2 об. %) [44].

Показовою є відносна газонасиченість ΔP , що характеризує приріст тиску в напускній системі мас-спектрометра МСХ-3А після подрібнення проби мінералу (породи) за вакууму порядку $1 \cdot 10^{-3}$ Па й однакової наважки у 200 мг. Її значення [49] для досліджених проб у св. 1-Бітля досягає 12,6 Па [51], у св. 1-Гринявська – 3,40 Па [44].

Вміст води у флюїдах св. 1-Бітля, що визначений за показником $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$ (відносна водонасиченість – відсотковий вміст пари води у загальному об'ємі вивільнених летких компонентів з включень у разі подрібнення проби мінералу (породи)), достатньо низький і становить 5,0 об. % [51], а у св. 1-Гринявська – високий (до 78,7 об. %) [44].

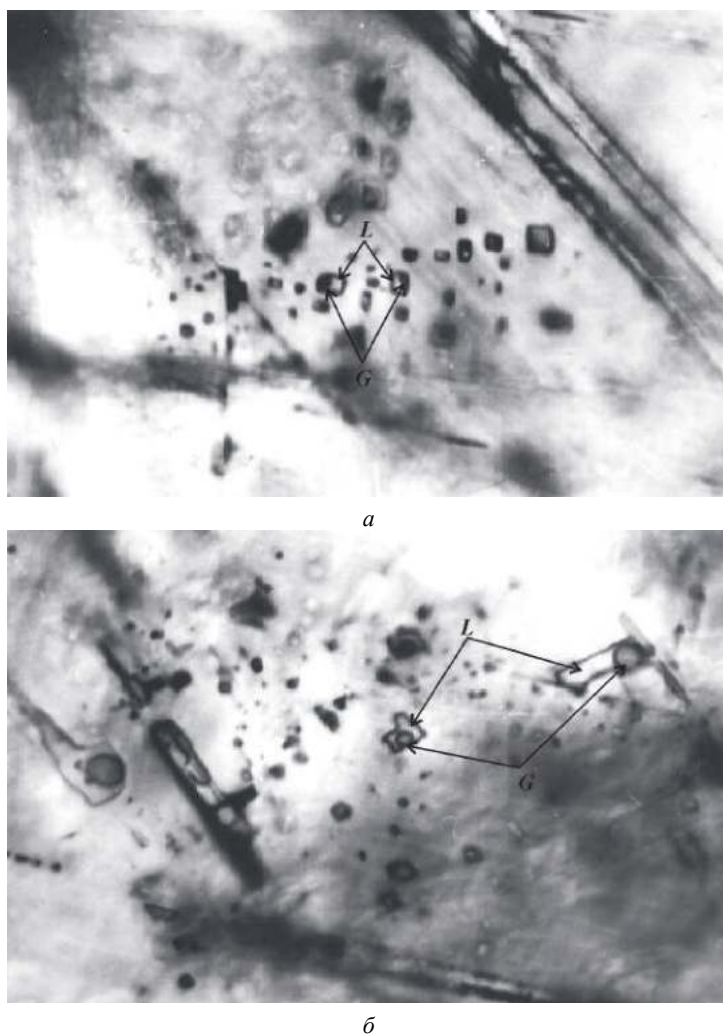


Рис. 1. Флюїдні включення в епігенетичному кальциті з мономінеральних кальцитових прожилків в аргілітистих вапняках, св. 1-Бітля, інт. 2 239–2 247 м, $\times 900$ [51]:

a – відокремлена родина первинних (?) включень типу $L + G = 75 + 25$ поза видимим зв'язком з залікованими тріщинами за спайністю; *b* – ранньвторинні включення $L + G = 80 + 20$ у площині залікованої тріщини за спайністю.

Прожилки мономінерального кальцитового складу. Включення в кальциті з прожилків у відкладах кросненської світи (табл. 2) декрепітували у температурних межах 120–160 і 220–280 °С (проба 5/5, відслонення на лівому березі р. Прут навпроти с. Ворохта)*, що свідчить про принаймні два температурні інтервали надходження флюїдів, розділених температурно-часовою перервою.

* Аналізи виконав С. Ціхонь на вакуумному декрептометрі ВД-4 (Львівський національний університет імені Івана Франка).

Таблиця 2

Характеристика жильних утворень мономінерального кальцитового складу у відкладах Кросненської зони (кросненська світа, P_3) [46]

| Номер проби | Місце відбирання проби | Товщина прожилків, см | Азимут падіння, град | Кут падіння, град |
|----------------|--------------------------------------|-----------------------|----------------------|-------------------|
| Б ₉ | Відслонення, правий берег р. Абранка | 1 | 190 | 75 |
| 5/5 | Відслонення, лівий берег | 3 | 140 | 90 |
| 5/6 | р. Прут навпроти с. Ворохта | 3 | 140 | 90 |

Примітка. Заміри виконано і проби відібрано І. Бубняком та А. Бубняком у рамках гранту ААРГ “Дослідження тріщинної тектоніки”, наданого І. Бубняку.

Склад летких компонентів у флюїдних включеннях визначений наявністю CO₂, N₂, метану та його перших гомологів (етан, пропан, бутан) (табл. 3). У жильних утвореннях кросненської світи різко переважає метан (96,1–99,3 об. %). Виявлено також його гомологи: C₂H₆, C₃H₈ і C₄H₁₀ у кількості від 1,1 до 3,9 об. % [46].

Таблиця 3

Склад летких компонентів флюїдних включень у прожилковому кальциті з відкладів Кросненської зони за даними мас-спектрометричного хімічного аналізу [46]

| Номер проби | Компоненти, об. % | | | | Відносна газонасиченість ΔP , Па | Водонасиченість C _{H2O} , об. % |
|----------------|-------------------|----------------|-----------------|----------------------------------|--|--|
| | CO ₂ | N ₂ | CH ₄ | C _n H _{2n+2} | | |
| Б ₉ | – | – | 96,1 | 3,9 ($n = 2, 3, 4$) | 36,00 | – |
| 5/5 | – | – | 98,9 | 1,1 ($n = 2, 3, 4$) | 9,33 | 75,7 |
| 5/6 | 0,3 | – | 98,6 | 1,1 ($n = 2, 3, 4$) | 4,93 | 56,8 |

Примітки: проба 5/5 – середньозернистий кальцит центральної частини жили; проба 5/6 – приконтактовий дрібнозернистий кальцит. Склад C_nH_{2n+2} визначено за сумою C₂H₆, C₃H₈ і C₄H₁₀. Аналізи виконано на мас-спектрометрі МСХ-3А, аналітик Б. Сахно (Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів). Пробу мінералу (породи) наважкою 200 мг фракції +1–2 подрібнювали роздавлуванням у спеціально сконструйованій ступці; перед аналізом напускну систему мас-спектрометра вакуумували до значень порядку 1·10⁻³ Па. Відносна газонасиченість ΔP , Па – приріст тиску у напускній системі мас-спектрометра (щодо залишкового тиску порядку 1·10⁻³ Па у ній), який виникає внаслідок вивільнення летких компонентів (без урахування пари води, сорбованої на P₂O₅, поміщеному в напускну систему) із включень та закритих пор під час подрібнення проби і може бути порівняльною величиною для однакових наважок. Відносна водонасиченість C_{H2O}, об. % – відсотковий вміст пари води, яку сорбували на P₂O₅, поміщеному в напускну систему, у загальному об’ємі вивільнених летких компонентів.

Карбонатно-кварцові жили і прожилки з кристалами кварцу типу мармароських “діамантів”. Генетичні особливості кварцу типу мармароських “діамантів” детально вивчено за його парагенезисами, типоморфними ознаками і флюїдними включеннями як у ньому, так і в парагенних кальциті й антраксоліті, що дало змогу відтворити умови жильно-прожилкового мінералогенезу у флішових відкладах Карпатської покривно-складчастої споруди, у тім числі Кросненської структурно-фаціальній одиниці.

Оскільки вважають, що мармароські “діаманти” – це новий генетичний тип кварцу: скелетні кристали з включеннями вуглеводнів [6], то і власне вони, і флюїдні включення

в них набувають подвійного генетичного значення: з одного боку, як фіксатори хімічного складу і PT -параметрів міграційних процесів вуглеводневих сполук, з іншого, – через безпосередній зв'язок поширення з нафтогазоносними землями.

Уперше флюїдні включення в мармароських “діамантах” у жильних утвореннях з флішових порід крейди (верхів'я Чорного й Білого Черемошів) і палеогену (с. Підполоззя) дослідив О. Матковський [27]. Серед них виділено одно- (L) і двофазові ($L + G$) включення, які гомогенізуються за $T = 155\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$, що дало підставу пов'язати утворення мармароських “діамантів” з гідротермальними розчинами. Включення ж нафти у мармароських “діамантах” уперше виявив Д. Возняк з колегами [37].

За узагальненнями [20], флюїдним середовищем кристалізації мармароських “діамантів”, у тім числі у відкладах Кросненської структурно-фаціальної зони, був суттєво водний флюїд з відособленими фазами вуглеводнів різного складу й консистенції та CO_2 у водному середовищі. Результати комплексного вивчення вуглеводно-водних і метано-діоксидвуглецево-водних флюїдів у включеннях у кристалах мармароських “діамантів” (рис. 2, $a\text{--}e$) зведено в табл. 4. Зазначимо, що включення метану форми негативних кристалів з ореолами розтріскування (див. рис. 2, a) є найбільш ранніми реліктами флюїдів гідротермального мінералогенезу.

Таблиця 4

Систематика флюїдних включень у кристалах кварцу типу мармароських “діамантів” з району Воловець–Нижні Ворота [20]

| Включення | Фазовий склад (формула), температура гомогенізації включень, гомогенізація у рідку (р) чи газову (г) фазу |
|---|---|
| Метанові ($T_{\text{гом/р}} < T_{\text{крит/CH}_4}$) та сингенетичні їм | $100L_2$, від -135 до $-145\text{ }^\circ\text{C}$, р; $25L + 75L_2$, $-95\text{ }^\circ\text{C}$, р; $65L + 35L_2$, $-92\text{ }^\circ\text{C}$, р; $80L + 20G$, $230\text{ }^\circ\text{C}$, р |
| Метанові ($T_{\text{гом/р}} > T_{\text{крит/CH}_4}$) та сингенетичні їм | $100L_2$, від -77 до $-81\text{ }^\circ\text{C}$, р; $85L + 15G$ |
| Суттєво водних розчинів | $80L + 20G$, $200\text{--}230\text{ }^\circ\text{C}$, р; $(10\text{--}100)L + G$, $< 230\text{ }^\circ\text{C}$, р |

П р и м і т к и: L – водний розчин; L_2 – метановий розчин високої густини; $T_{\text{крит/CH}_4}$ – критична температура CH_4 ($-82,6\text{ }^\circ\text{C}$); цифри при буквених позначеннях фаз – їхні об'ємні відсотки.

Характер включень у мармароських “діамантах” з району сіл Воловець та Нижні Ворота свідчить про достатньо складні умови мінералогенезу [20]: по-перше, на початковому етапі кристалізації флюїди перебували під дуже високим тиском у системі ($330\text{--}420$ МПа) і тривалою дією порівняно високої температури (до $230\text{--}240\text{ }^\circ\text{C}$); по-друге, надзвичайно поширені первинні (рідше вторинні) включення, стінки вакуоль яких покриті щільною бурою, жовто-коричневою плівкою (кіркою), а за нормально-поверхневих умов вони були фазово-однорідними, без зріджених складників.

Біля смт Міжгір'я утворення зональних кристалів мармароських “діамантів” (рис. 3), подібно до альпійських [49], відбувалося в режимі зниження температури, тиску, густини і складу метанового флюїду [4]. У центрі одного з таких кристалів є найбільш ранні суттєво метанові включення типу L_2 і $L_2 + L$, оточені ореолами розтріскування. За даними про температуру фазового переходу L_2 в рідку фазу (від -112 до $-119\text{ }^\circ\text{C}$), густину CH_4 ($0,337\text{--}0,355\text{ г/см}^3$) і температуру гомогенізації сингенних газиво-рідких включень

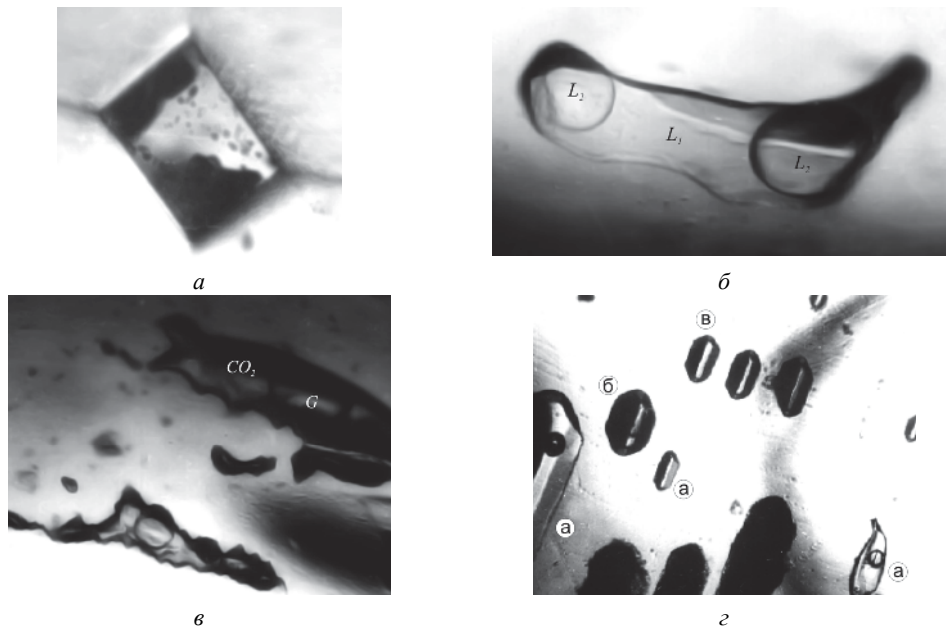


Рис. 2. Вуглеводно-водні та метаново-діоксидвуглецево-водні включення флюїдів у кристалах кварцу типу мармароських “діамантів” [20]:

a – первинне суттєво метанове включення типу L_2 з ореолами розтріскування, прозоре, форма негативного кристала; $T_{\text{гом}} = -113^\circ\text{C}$ у рідку фазу; $\times 440$ (с. Нижні Ворота, взірець 54-1); *б* – включення легкої нафти (фаза нафтової рідини легкої конденсації) типу $L_1 + L_2$, за $T < -64^\circ\text{C}$ – $L_1 + L_2 + G$; часткова гомогенізація $G \rightarrow L_2$ – за -64°C ; повна гомогенізація у критичний стан – за $38,5^\circ\text{C}$; $\times 700$ (с. Ставне, взірець 762-0); *в* – первинне включення рідкого діоксиду вуглецю типу $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, $T_{\text{гом}} = 25^\circ\text{C}$ у фазу рідкого CO_2 $G \rightarrow L_1$ (у цьому випадку $L_1 - \text{CO}_2$ в рідкому стані); $\times 70$ (с. Соїми, взірець 71); *г* – первинні близько-сингенетичні складні включення полікомпонентного складу типу $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4$ з переважанням: *a* – H_2O , *б* – CO_2 ($T_{\text{гом}} = 24^\circ\text{C}$, газова фаза, критичні явища), *в* – CH_4 ($T_{\text{гом}} = -87^\circ\text{C}$, газова фаза; $T_{\text{гом}} = -65^\circ\text{C}$, газова фаза, критичні явища); $\times 132$ (с. Соїми, взірець 47-3, склад легких компонентів включень *б* і *в* див. нижче в табл. 5).

($227\text{--}230^\circ\text{C}$) визначено тиск у межах $230\text{--}255$ МПа. Під час формування проміжної зони температура становила $210\text{--}220^\circ\text{C}$, а тиск – $180\text{--}200$ МПа. У периферійній зоні тиск дорівнює $50\text{--}76$ МПа. Знахідки в периферійній зоні кристала включень рідких вуглеводнів типу $L_1 + G$ або $L + L_1 + G$ дає підставу стверджувати, що рідкі вуглеводневі фази, яких не було на початкових етапах росту, на завершальних етапах з’явилися у значній кількості.

Достить подібними до даних по району сіл Воловець–Нижні Ворота виявилися результати визначення температури, густини й тиску у включеннях у кристалах мармароських “діамантів” околиць с. Беласовиця і смт Міжгір’я – відповідно, $190\text{--}260$ і $85\text{--}350^\circ\text{C}$, $0,182\text{--}0,361$ і $0,182\text{--}0,361$ г/см³, $133\text{--}292$ і $155\text{--}232$ МПа [28].

Флюїдні включення у кристалах мармароських “діамантів” з району с. Ставне [12, 20] мають широке розмаїття фазового складу та кристалогенетичних ознак, що значно ускладнює відтворення загального термобаричного й геохімічного стану середовища мінералоутворення. Переважна більшість включень містить відокремлену фазу нафтової

рідини легкої конденсації (легку нафту). Термобаричні умови кристалізації кварцу району с. Ставне були значно нижчими, ніж району сіл Воловець–Нижні Ворота. Максимальне значення температури не перевищувало 150–180 °С, а тиску – 180–250 МПа.

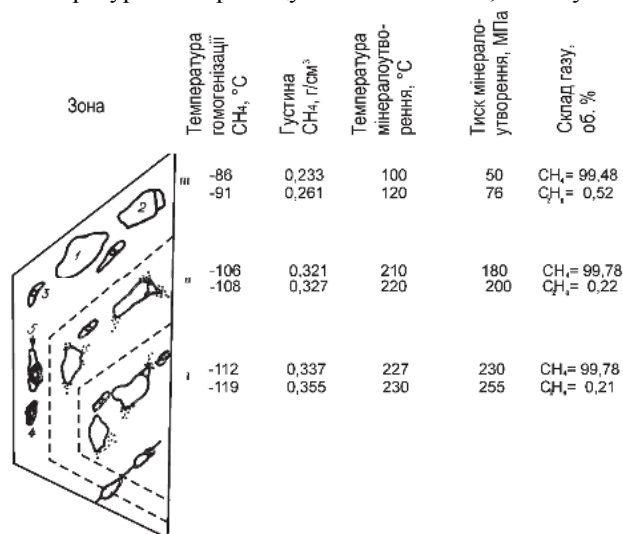


Рис. 3. Схематичний розріз зонального кристала мармароського "діаманта" (район смт Міжгір'я) [4], подібного до альпійських утворень [49].

У районі с. Майдан у прибережних алювіальних відкладах долини р. Голятинки відшукали кристали кварцу доброї збереженості з вуглеводневими включеннями. Фазові співвідношення в них змінюються в разі легкого нагрівання до 40–50 °С; в окремих включеннях гомогенізація настає за 70–80 °С (стан, близький до критичного). Прояви легких (газоконденсатних) вуглеводнів у цьому кварці треба вважати перспективною ознакою на нафтогазоносні структури, оскільки вони розташовані на лінії Орів-Уличнянського й Заводівського родовищ через нафтопрояви в районі сіл Козьова, Тухля, Плав'є. Можливо, вона відповідає поперечному розлому, провідному для глибинних вуглеводнів [20].

Мармароські "діаманти" з прожилків у районі р. Люта містять 97,48 об. % CH₄ і 2,52 об. % N₂ [3]. Наявність домішок важких вуглеводнів підтверджують кріометричні дані: зріджена метаново-вуглеводнева суміш включень з підвищенням температури переходить у газ за –70,5 °С (часткова гомогенізація відбувається в газову фазу). У пізніших призматично-видовжених кристалах кварцу у включеннях за від'ємних значень температури кристалізується тверда фаза, яка плавиться за –57 °С, тобто устальюється діоксидвуглецево-водний склад флюїдів (потрійна точка CO₂ становить –56,6 °С).

Наголосимо на тому, що в гідротермальних жильних утвореннях серед осадових товщ Кросненської зони в районі сіл Соїми–Майдан знайдено добре огранені кристали кварцу з включеннями рідкого CO₂ високої густини [15, 20, 22], що є першою знахідкою у флішодних товщах Українських Карпат і Закарпаття.

Матеріали з фазових перетворень вуглеводневої речовини включень дали змогу розділити все природне розмаїття вуглеводневих включень на чотири групи [5, 16, 47]:

- 1) суттєво метанові (рідкі, газові та критичної густини) з $L_1 = 0\text{--}5\%$;

- 2) нафтово-метанові (рідкі, газові критичної густини) з $L_1 = 20-70\%$;
- 3) метаново-нафтові (рідкі або критичної густини) з $L_1 = 80-100\%$;
- 4) суттєво нафтові (рідкі) з $L_1 = 80-95\%$.

Постійна пов'язаність мармароських “діамантів” зони Кросно і прилеглих структурно-фаціальних зон з вуглецевистими сполуками та збагачення включеннями свідчить про реальність міграції нафтово-газових флюїдів у місцях поширення відповідних жильних утворень. Вуглеводні у включеннях, що перебували під незвичайно високим тиском (420–300 МПа) і тривалою дією підвищеної температури (250–230 °С), зазнали хімічного руйнування з переходом у смолисті антраксолітоподібні речовини (так звана буре плівка), метан і високомолекулярні вуглеводні. Включення з піролітично деструктованим вмістом значно поширені в районі сіл Воловець–Нижні Ворота, Міжгір'я, Беласовиця.

Чітко відмінні за складом і термобаричними параметрами включення в мармароських “діамантах” з району с. Ставне, вакуоли яких не містять бурої плівки та переважно заповнені метаном і зрідженими легкими вуглеводнями типу газових конденсатів.

За даними криометричного і мас-спектрометричного хімічного аналізів окремих індивідуальних включень, їхній склад з району сіл Воловець–Нижні Ворота є суттєво метановим, причому більш ранні включення гомогенізуються в рідку фазу за температури, нижчої від критичної температури CH_4 (–82,5 °С): від (–145)–(–135) до (–100)–(–84) °С (табл. 5). Температура гомогенізації пізніших включень перевищує критичну для метану. Різниця цих значень – до 10 °С – свідчить про невеликі домішки високомолекулярних вуглеводнів. Результати аналізів газових компонентів засвідчують зростання вмісту важчих гомологів метану у включеннях, що мають інтенсивніше забарвлення (взірці 91-24, 91-15, 91-6, 91-7, 101-3 у табл. 5). У складі газів включень району с. Ставне переважає метан (91,4–98,3 об. %), домішки – етан, пропан, бутан. Суттєво метанові включення в центрі зонального кристала мармароських “діамантів” у районі смт Міжгір'я містять 99,48 об. % CH_4 і 0,52 об. % C_2H_6 , у проміжній зоні – 99,78 і 0,22, у периферійній зоні – 99,79 і 0,21, відповідно [4]. Склад газу складних включень рідкого CO_2 в районі сіл Соїми–Майдан також наведено в табл. 5 за номерами 47-1, -3, -3А та 17-7.

Таблиця 5

Склад газу (легких вакуумного екстрагування) та характеристика флюїдних включень у кристалах кварцу типу мармароських “діамантів” Українських Карпат [20]

| Місце відбирання і номер взірця | Склад газу, об. % | | | | Характеристика включень, температура гомогенізації, °С | |
|---------------------------------|-------------------|--------------|---------------|-----------------------------|--|---|
| | CO_2 | N_2 | CH_4 | $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Нижні Ворота | 91-24 | 0,0 | 0,0 | 100 | 0,0 | Первинне, ледь бурувате, розтріскане, в УФ-променях не реагує, G_2 , $T_{\text{гом}} = -78$, г |
| | 91-15 | 0,0 | 0,0 | 99,6 | 0,4 | Первинні, безбарвні, розтріскані, L_2 , $T_{\text{гом}}$ – від –135 до –129, г |
| | 91-25 | 0,0 | 0,0 | 96,4 | 3,6 | Первинне, світло-буре, розтріскане, L_2 (G_2), криометрія – непрозоре |
| | 91-6 | 0,0 | 0,0 | 93,9 | 6,1 | Первинне, темно-буре, розтріскане, в УФ-променях реагує, L_2 (G_2), криометрія – непрозоре |

Закінчення табл. 5

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--------------|--------|------|-----|-------|-------|--|
| Нижні Ворота | 91-7 | 0,0 | 7,1 | 81,3 | 11,6 | Первинне, темно-буре, розтріскане, в УФ-променях реагує, $L_2(G_2)$, криометрія – непрозоре |
| | 43-3 | 0,0 | 0,0 | 100,0 | Сліди | Первинне, безбарвне, не розтріскане, в УФ-променях не реагує, $L_2(G_2)$, $T_{\text{гом}} = -65$, г, критичні явища |
| | 101-6 | 0,0 | 1,1 | 87,7 | 11,2 | Первинне, темно-буре, розтріскане, в УФ-променях реагує, однофазове, $L_2(G_2)$, криометрія – непрозоре |
| Ставне | 762-5 | 0,0 | 1,7 | 91,4 | 6,9 | Первинне, блідо-жовте, рідкісні тверді виділення, не розтріскане, в УФ-променях реагує, $L_1 + G_2$, $T_{\text{гом}} = 52$, р |
| | 762-17 | 0,4 | 0,0 | 98,3 | 1,3 | Первинне, безбарвне, не розтріскане, в УФ-променях реагує, $G_2 + L_1 + L$, $T_{\text{гом}} = 53$, г |
| | 762-19 | 0,0 | 0,0 | 93,6 | 6,4 | Вторинні, сингенетичні, не розтріскані, різнонаповнені, в УФ-променях реагують, $L_1 + G_2$, $T_{\text{гом}} = 36$, р; 37, г; 57, г; 75, г |
| Сойми | 47-1 | 6,9 | 0,3 | 92,8 | 0,0 | Первинне, безбарвне, не розтріскане, L_2 , подвійна $T_{\text{гом}}$: -79, р; -69, р з критичними явищами |
| | 47-3 | 68,0 | 2,7 | 29,3 | 0,0 | Первинне, безбарвне, не розтріскане, складне, CO_2 , $L_1 + G$ ($L_1 = 40\%$), $T_{\text{гом}} = 24$, г (включення б на рис. 2, з) |
| | | 4,7 | 1,0 | 94,3 | 0,0 | Первинне, безбарвне, не розтріскане, однофазове, G_2 , $T_{\text{гом}} = -87$, г; -65, г, критичні явища (включення в на рис. 2, з) |
| | 47-3А | 88,8 | 3,1 | 8,1 | 0,0 | Первинне, безбарвне, не розтріскане, складне CO_2 , $40L_1 + 50G + 10L$, $T_{\text{гом}} = 22,5$, г, критичні явища |
| Майдан | 17-7 | 20,2 | 3,8 | 76,8 | 0,0 | Група вторинних включень: складних CO_2 , газових CH_4 і рідинно-газових H_2O |
| | 18 | 0,0 | 0,0 | 100,0 | 0,0 | Включення в кристаликах кварцу звичайного й гідротермального типу, які нарастають на жильному субстраті |

П р и м і т к и: L – водний розчин, L_1 – CO_2 або C_nH_m у рідкому стані, $L_2(G_2)$ – рідина або газ у надкритичному стані; г, р – гомогенізація, відповідно, у газову або рідку фазу. Аналізи індивідуальних включень і сингенетичних груп виконано на мас-спектрометрі МСХ-3а.

На підставі численних даних про валовий склад летких компонентів флюїдних включень у кальциті-I і кальциті-II, парагенно пов'язаних з мармароськими “діамантами” у різних структурно-фаціальних зонах Українських Карпат [2, 14], виявлено закономірну зміну газового складу кальциту-I: зменшення вмісту CH_4 і збільшення – CO_2 від південно-західних структурно-фаціальних зон Карпат до Передкарпатського прогину (Бориславсько-Покутська зона). Водночас зіставлення складу газів включень у кальциті-I з різновікових осадових комплексів Карпат (від нижньої крейди до олігоцену) засвідчило,

що у включеннях в кальциті з нижньокрейдового й олігоценового осадових комплексів максимальний вміст CH_4 сумірний з CO_2 , також є сліди важких вуглеводнів; зафіксовано явне розділення кальциту на дві групи залежно від віку вмісних порід [14, 29].

Кристали мармароських “діамантів” почали формуватися після кальциту-I на наступному етапі жильного мінералогенезу в час інтенсивної міграції вуглеводнів тріщинними зонами, що підтверджене домінуванням у складі включень у них, як з’ясовано вище, різних за фазовим складом вуглеводневих флюїдів. У первинних включеннях переважає метан (до 100 об. %) [2, 4, 20]. Лише в кварці з еоценових відкладів Кросненської зони різко збільшується вміст CO_2 (88,3 об. %).

Хроматографічний аналіз середнього вуглеводневого складу включень у мармароських “діамантах” Кросненської зони виявив вуглеводні від метану до октану включно [13], а аналіз газу, вилученого під час нагрівання від 20 до 300 °С, дав змогу визначити вміст таких трьох головних компонентів, як CH_4 , CO_2 і N_2 (табл. 6).

Таблиця 6

Склад газів у включеннях у мармароських “діамантах” Кросненської зони [15]

| Номер взірця | Вік вмісних порід, місце відбирання взірця | | Маса взірця, г | Вміст газу у включенні | | | | | |
|------------------|---|-------------------|-------------------|------------------------|---------------|--------------|---------------|---------------|--------------|
| | | | | 10 ⁻⁶ г | | | відсотки | | |
| | | | | CH_4 | CO_2 | N_2 | CH_4 | CO_2 | N_2 |
| 704 | Олігоцен | с. Сойми | 0,0265 | 1,43 | 0,13 | – | 91,7 | 8,3 | – |
| 708а | | с. Міжгір’я | 0,0942 | 2,15 | 0,29 | – | 88,1 | 11,9 | – |
| 708б | | | 0,0195 | 0,13 | 0,26 | – | 33,3 | 66,7 | – |
| 722 | | р. Веча | 0,0209 | 0,91 | 0,09 | 0,08 | 84,3 | 8,3 | 7,4 |
| 723 | | | 0,0198 | 0,10 | 0,13 | 0,03 | 38,5 | 50,0 | 11,5 |
| 724 | | | 0,1033 | 1,57 | 0,08 | – | 95,2 | 4,8 | – |
| 725 | | | 0,0265 | 1,43 | 0,13 | – | 86,3 | 13,7 | – |
| 796 | | с. Репинне | 0,0730 | 0,09 | 0,12 | – | 42,9 | 57,1 | – |
| 799 | | Перевал Бескит | 0,2950 | 4,92 | 1,44 | 0,07 | 76,4 | 22,4 | 1,2 |
| Середнє значення | | | | | | | 71,8 | 26,0 | 2,2 |

У кристалах кварцу типу мармароських “діамантів” внутрішні стінки включень нерідко покриває крихка бура плівка. Бурі плівки та подібні до них грудкуваті утворення на стінках вакуоль найчастіше наявні в материнських включеннях типу $L_1 + L_2 + G$ і $G + B + L_1$ з ореолами розтріскування. Утворення ореолів пояснюють підвищенням температури [37] чи раптовим зниженням внутрішнього тиску в процесі приєднання вільного об’єму до вакуолі, що приводить до проникнення у тріщину найбільш летких фаз і до часткового випадання з вуглеводневої фази у материнському включенні важких нафтових вуглеводнів [3, 21, 52]. Допускають і поєднання обох чинників [28]. Даними [43] обґрунтовано як утворення власне тріщинок, так і розпад первинних вуглеводнів з подальшою диференціацією внаслідок, найімовірніше, адіабатичних явищ [41] у сфері функціонування глибинного високотемпературного флюїду [31]. У підсумку в материнських включеннях залишаються високомолекулярні вуглеводні у вигляді твердих згустків, а в дочірніх – низькомолекулярні газові вуглеводневі сполуки.

Важливо, що склад вуглеводневих включень у кристалах мармароських “діамантів” змінюється під дією радіаційного випромінювання [5]. Наприклад, унаслідок гамма-опромінювання кристалів з району с. Нижні Ворота первісний метановий розчин вклю-

чення збагачується важчими, ніж метан, вуглеводнями і збіднюється метаном, розчинені у воді вуглеводні (феноли, метанол) разом з метановим розчином у включеннях синтезують рідкі (типу нафти) і тверді вуглеводні, а майже чиста вода відособлюється. У такому випадку за наявності природного фону гамма-опроміювання і впливу геологічного часу треба очікувати на зміну складу в напрямі генерування вищих вуглеводнів, як тих, що наявні у флюїдних включеннях, так і тих, що формують поклади вуглеводнів.

За даними [4, 12, 19, 21, 48], флюїдний тиск, за якого формувалися кристали кварцу в жилах, досягав 255–420 МПа за температури 220–230 °С.

Пов'язувати ці значення з умовним літостатичним чи гідростатичним тиском у нас немає підстав. Простий розрахунок засвідчує, що для врівноваження цих значень тиску стовпом породи густиною 2 800 кг/м³ потрібна глибина понад 10 м, стовпом води – понад 30 км. З огляду на глибину ерозійного зрізу Карпат формування вивчених гідротермальних жил не могло відбуватися на глибині понад 10 км від їхніх сучасних виходів на денну поверхню.

Особливості ізотопного складу вуглецю й кисню кальциту жильних утворень. Ізотопний склад вуглецю жильного кальциту [29] потрапляє в інтервал за $\delta^{13}\text{C}$ від –5,6 до +1,5 ‰ (зокрема, кальциту-I: від –4,8 до –2,5 ‰, кальциту-II: від –2,8 до +0,1 ‰), наближаючись до $\delta^{13}\text{C}$ вуглецю вмісних порід; кисню – $\delta^{18}\text{O}$: 19,4–27,7 ‰ (кальциту-I: $\delta^{18}\text{O}_{\text{сер}}$ – 19,9 ‰, кальциту-II: $\delta^{18}\text{O}_{\text{сер}}$ – 21,2 ‰), причому аналіз цих даних у координатах $\delta^{13}\text{C}$ – $\delta^{18}\text{O}$ дав змогу виділити низку полів згідно з належністю жильного кальциту до певних структурно-фаціальних зон Карпат чи віку вмісних порід.

Значення $\delta^{13}\text{C}$ вуглецю кальциту-I з парагенезису з мармароськими “діамантами” в жилах у різновікових породах різних структурно-фаціальних зон (від –0,4 до –4,9 [2] і від –2,5 до –4,8 ‰ [12]) близькі до карбонатів вапняків (від –0,7 до –2,9 ‰ [2]) і розсіяних карбонатів з різних за складом порід від крейди до міоцену і седиментогенних карбонатів скременілих вапняків [7, 23, 40]. Вуглець кальциту-II легший від вуглецю кальциту-I: $\delta^{13}\text{C}$ – від –7,1 до –14,1 ‰. Значення $\delta^{18}\text{O}$ в кальциті-I змінні в межах 15,3–20,8 ‰, у кальциті-II – 17,1–24,3, у карбонатах з вапняків юри і крейди – 21,0–27,0 ‰ [2]. Допускають, що кальцит-I є продуктом перевідкладення розсіяного карбонату вмісних порід, а кальцит-II – продуктом впливу мігрувальних вуглеводнів, оскільки внаслідок їхнього окиснення й, отже, припливу ізотопно легшого вуглецю CO_2 у розчин стає легшим і вуглець кальциту-II. Значення $\delta^{13}\text{C}$ вуглецю CH_4 із включень у кальциті-II дорівнює –17,7 ‰ [2].

Узагальнені дані з ізотопного складу вуглецю й кисню карбонатів та флюїдних компонентів включень у мармароських “діамантах” у зв'язку із з'ясуванням ізотопної природи речовини флюїдів у жилах серед різновікових осадових верств Складчастих Карпат наведено у табл. 7.

Дослідження ізотопного складу кисню кварцу типу мармароських “діамантів” дали змогу визначити [17] досить широкі варіації $\delta^{18}\text{O}$: 21,3–27,4 ‰ (табл. 8). Менші значення $\delta^{18}\text{O}$ кварцу з району с. Репинне Кросненської зони є ознакою дещо вищої температури його утворення.

Застосування визначеного гетерогенного стану флюїдного середовища мінералогенезу дало змогу за сингенними включеннями гомогенного захоплення визначити *PT*-параметри флюїду, який брав участь у кристалізації кварцу типу мармароських “діамантів” у жильних утвореннях Українських Карпат: температура – від 240–230 до 80–75 °С; тиск – від 420 до 60–40 МПа (див. рис. 3–5).

Таблиця 7

Ізотопний склад вуглецю й кисню карбонатів та флюїдних компонентів включень у них [2]

| Номер взірця | Місце відбирання взірця, вік порід | Ізотопний склад карбонатів | | Т _{ГОМ} ВКЛЮЧЕНЬ, °С | Обчислений ізотопний склад компонентів включень | |
|---|---|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|---|--|
| | | δ ¹³ C, ‰ (PDB) | δ ¹⁸ O, ‰ (SMOW) | | δ ¹³ CO ₂ , ‰ (PDB) | δ ¹⁸ H ₂ O, ‰ (SMOW) |
| Кальцит-I із жил серед різновікових піщано-глинистих порід | | | | | | |
| 722 | с. Нижні Ворота, P ₂ | -2,6 | 18,6 | | | |
| 723 | | -4,9 | 15,3 | | | |
| 15-1 | с. Репінне, P ₂ | -2,5 | 20,8 | 200 | -2,8 | 11,2 |
| Кальцит-II із жил серед різновікових піщано-глинистих порід | | | | | | |
| 723 | с. Нижні Ворота, P ₂ | -7,1 | 17,1 | | | |
| 22-1 | | -9,2 | 24,3 | 120 | -6,2 | 9,3 |
| 29-1 | с. Люта, P ₂ | -10,3 | 22,7 | 150 | -8,7 | 10,0 |
| 15-1 | с. Репінне, P ₂ ³ | -12,3 | | 100 | -8,3 | |
| Тверді бітуми (антраксоліт) із гідротермальних жил | | | | | | |
| 723 | с. Нижні Ворота, P ₂ | -23,8 | | | | |
| 724 | | -26,0 | | | | |
| Бітумоїди з порід олігоценного віку, за [22] | | | | | | |
| | Кероген | -24,7 | | | | |
| | | -26,6 | | | | |
| | Бітумоїд С | -25,0 | | | | |
| | | -27,9 | | | | |
| | Бітумоїд А | -24,5 | | | | |
| | | -28,0 | | | | |

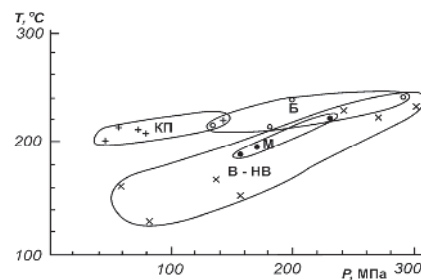
Примітки: У чисельнику – виміряне значення, у знаменнику – обчислене. Аналізи виконано на мас-спектрометрах МІ-1305 і МІ-1209, аналітики О. Яринич та І. Лазурко (Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів).

Таблиця 8

Ізотопний склад кисню кварцу типу мармароських “діамантів” із прожилків у верхньопалеогенових відкладах флішу Кросненської зони [17]

| Номер взірця | Місце відбирання взірця | δ ¹⁸ O, ‰ (SMOW) |
|--------------|-------------------------|-----------------------------|
| 724 | с. Яблуниця | 27,4 |
| 725 | с. Лази | 27,1 |
| 784 | р. Рипинка | 21,3 |

Рис. 4. Поля термобаричних умов кристалізації гідротермального кварцу південно-західного схилу Українських Карпат [28]. Райони: Б – Беласовиця; М – Міжгір'я [28]; В-НВ – Воловець-Нижні Ворота [19]; КП – Кобилецька Поляна [21].



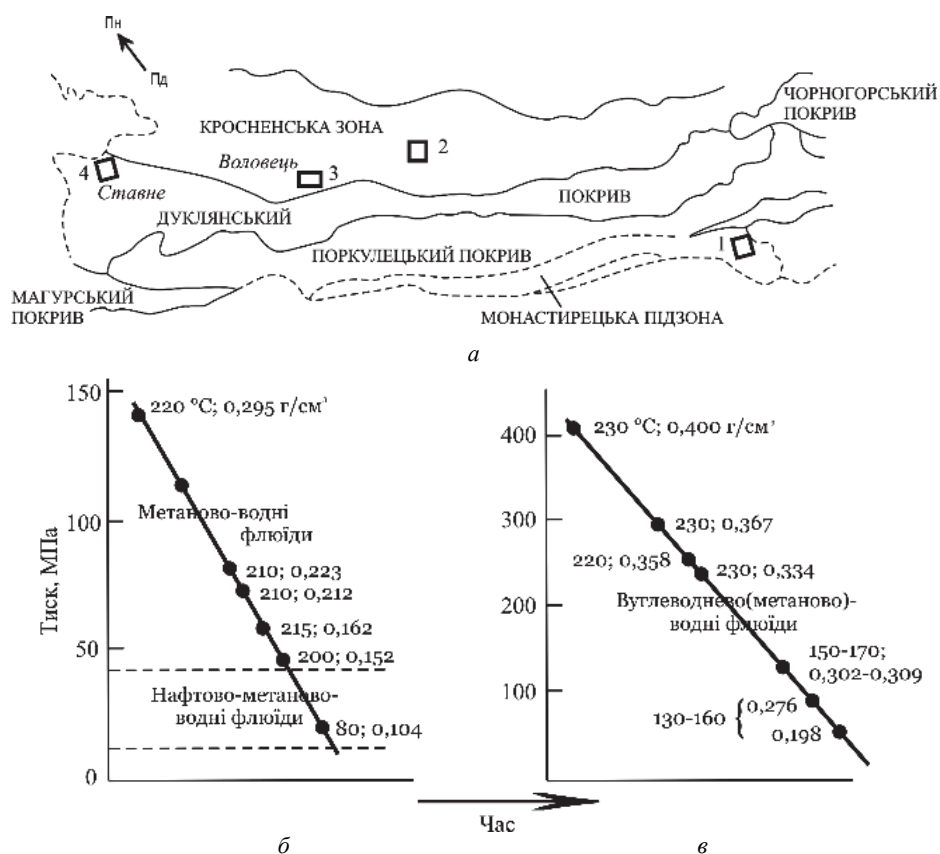


Рис. 5. Умови міграції вуглеводнів палеогідротерм південно-західного схилу Українських Карпат за флюїдними включеннями в мармароських “діамантах” [20]:

а – схема розташування об’єктів дослідження: 1 – Кобилецька Поляна, прожилки в осадових породах крейдового віку, 2 – Майдан (визначено легкі вуглеводні типу газоконденсатних, критична температура – 83–80 °С), 3 – Воловець–Нижні Ворота, прожилки в породах палеогенового флішу, 4 – Ставне (виявлено метаново-водні й нафтово-метаново-водні флюїди; вуглеводні мають склад середніх і легких нафт); *б* – діаграма для об’єкта 1; *в* – діаграма для об’єкта 3.

Загалом аналіз численних даних [2, 4, 12, 19–22, 28, 48] засвідчує, що під час формування парагенезисів мармароських “діамантів” у жильних утвореннях серед осадових порід Складчастих Карпат, у тім числі в межах Кросненської зони, ряд послідовної кристалізації парагенезисів мінералів такий: кальцит I + антраксоліт (ранній) → мармароські “діаманти” + антраксоліт (середній) → кальцит II + керит (пізній), причому кальцит-I кристалізувався разом з антраксолітом за температури 250–210 °С, мармароські “діаманти” – (240–230)–(80–75), кальцит-II – 160–110 °С.

Отже, за даними узагальнення й аналізу результатів вивчення флюїдних включень у мінералах зафіксовано значне поширення вуглеводневих сполук у складі мігрувальних флюїдів, вплив яких на післяседиментогенні зміни перспективно газонасних комплексів Кросненської зони Українських Карпат виявився у вигляді перетворень мінералів вмісних порід та новоутвореної прожилково-вкрапленої мінералізації.

Узагальнені матеріали з відтворення флюїдного режиму післяседиментогенного мінералогенезу Кросненської зони є підґрунтям для напрацювань у цьому напрямі, оскільки (незважаючи на низку мінералогічних, геохімічних, тектонічних досліджень, значні обсяги структурно-розшукового, розшуково-розвідувального та параметричного буріння, дослідження флюїдів мігрувальних процесів, що зафіксовані включеннями у жильній та прожилково-вкрапленій мінералізації) щодо нафтогазоносності виконано ще недостатньо, а в північно-західній частині зони включення флюїдів не вивчали взагалі.

Це є передумовою для продовження вже започаткованих нами [32, 34, 35] цілеспрямованих дослідницьких робіт, дані яких сприятимуть з'ясуванню фізико-хімічної природи і просторово-часової послідовності прояву вуглеводневмісних флюїдів у породних комплексах Кросненської структурно-фаціальній зони, перспективної на нафту й газ, насамперед, її північно-західній частині, на продовженні якої на території Польщі відкрито низку нафтових і газових родовищ.

З огляду на це, першочерговими завданнями дослідницьких робіт треба вважати:

1) дослідження легких компонентів флюїдних включень у мінералах і закритих порах у вмісних породах, насамперед у прожилково-вкрапленій мінералізації, за розрізами всіх наявних свердловин досліджуваної території з метою визначення складу мігрувальних вуглеводневих флюїдів;

2) вивчення особливостей післяседиментогенного мінералогенезу для відтворення процесів формування вторинної пористості (тріщинуватості, кавернозності);

3) реконструкцію умов утворення систем міграційних тріщин як наслідку тектонічного режиму формування палеоструктур регіону.

Такі дослідження стануть основою для відтворення впливу глибинних флюїдів на перебіг процесів генезису вуглеводнів, їхньої міграції та можливої локалізації в покладах, насамперед у відкладах олігоцену, де розвинені ущільнені породи-колектори, а також дадуть змогу визначити співвідношення діоксидвуглецево-водних і метаново(вуглеводне)-водних флюїдів як показника окисності-відновності мінералоутворювальних систем. Це сприятиме відтворенню шляхів міграції та еволюції флюїдів для побудови схеми і створення моделі післяседиментогенного мінералогенезу в породах української частини Кросненської зони.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Афанасьєва И. М. Литогенез и геохимия флишевой формации северного склона Советских Карпат / И. М. Афанасьєва. – Киев : Наук. думка, 1983. – 183 с.
2. Братусь М. Д. Умови мінералоутворення та ізотопна природа компонентів флюїдів в жилах серед осадочних порід Складчастих Карпат / М. Д. Братусь, С. Б. Ломов // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1996. – № 1–2 (94–95). – С. 85–96.
3. Братусь М. Д. Вуглеводневі сполуки гідротермальних утворень Карпат / М. Д. Братусь, В. В. Даниш, Й. М. Сворень // Доп. АН УРСР. Сер. Б. – 1981. – № 7. – С. 3–6.
4. Братусь М. Д. Нові дані про параметри консервації вуглеводневих флюїдів у кварцах гідротермальних утворень Українських Карпат / М. Д. Братусь, С. Б. Ломов, М. О. Вітик // Доп. АН УРСР. Сер. Б. – 1991. – № 1. – С. 102–105.
5. Возняк Д. К. Мікровключення та реконструкція умов ендегенного мінералоутворення / Д. К. Возняк. – К. : Наук. думка, 2007. – 280 с.

6. Возняк Д. К. Новый генетический тип кварца – скелетные кристаллы с включениями углеводов / Д. К. Возняк, Е. К. Лазаренко, В. И. Павлишин // Региональная и генетическая минералогия : [Респ. межвед. сб.]. – Киев : Наук. думка, 1978. – Вып. 2. – С. 15–26.
7. Габинет М. П. Постседиментационные образования флиша Украинских Карпат / М. П. Габинет. – Киев : Наук. думка, 1985. – 148 с.
8. Габинет М. П. До літології кросненських флішевих відкладів Українських Карпат / М. П. Габинет // Геологія і геохімія горючих копалин : [Респ. міжвід. зб.]. – К. : Наук. думка, 1972. – Вип. 31. – С. 15–23.
9. Геофлюїдодинамічні і геохімічні аспекти формування і перспектив нафтогазоносності Карпатського регіону / Б. Й. Масвський, О. Ю. Лукін, Р. М. Окрепкий, С. І. Гривнак // Нафтова і газова промисловість. – 1993. – № 2. – С. 6–8.
10. Гнилко О. Про зсувну зону в західній частині Українських Карпат / О. Гнилко // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2011. – № 3–4 (156–157). – С. 68–79.
11. Головченко Д. Мінеральний склад та поширення карбонатних утворень кросненської світи Українських Карпат / Д. Головченко, Т. Кшановська // Мінерал. зб. – 2004. – № 54, вип. 2. – С. 230–234.
12. Дудок И. В. Минералого-геохимические особенности жильных образований флишевых отложений Украинских Карпат (в связи с нефтегазоносностью) : Автореф. дис. на соискание уч. степени канд. геол.-мин. наук / Игорь Васильевич Дудок. – Львов, 1991. – 19 с.
13. Дудок И. В. Углеродный состав включений в “мармарошских диамантах” Украинских Карпат (Кросненская и Дуклянская зоны) / И. В. Дудок, С. Н. Шанина // Доп. НАН України. – 2000. – № 11. – С. 176–180.
14. Дудок І. В. Газовий склад включень у жильних мінералах з флішу Українських Карпат / І. В. Дудок // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1996. – № 3–4 (96–97). – С. 98–104.
15. Дудок І. В. Особливості вуглеводневого складу включень в “мармароських діамантах” Українських Карпат / І. В. Дудок // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2001. – № 2. – С. 51–62.
16. Дудок І. В. Морфогенетичні типи вуглеводневих включень у “мармароських діамантах” Східних Карпат / І. В. Дудок // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2011. – № 3–4 (156–157). – С. 96–111.
17. Дудок І. В. Геохімія ізотопів вуглецю і кисню у жильних утвореннях флішу Українських Карпат / І. В. Дудок, С. В. Вовнюк // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2000. – № 4. – С. 30–37.
18. История геологического развития Украинских Карпат / [О. С. Вялов, С. П. Гавура, В. В. Даньш и др.]. – Киев : Наук. думка, 1981. – 180 с.
19. Калюжний В. А. Флюїдні включення і середовище кристалізації кварцу (“мармароського діаманту”) з району Воловець–Нижні Ворота (Закарпаття) / В. А. Калюжний, С. Б. Ломов // Мінерал. зб. – 1991. – № 45, вип. 2. – С. 76–81.
20. Калюжний В. А. Перспективи прогнозування корисних копалин за типомофними ознаками флюїдних включень вуглеводнів та вуглець-діоксиду (Закарпатський прогин, Складчасті Карпати. Україна) / В. А. Калюжний, Б. Е. Сахно // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1998. – № 3 (104). – С. 133–147.

21. Калюжный В. А. Флюидные включения и среда кристаллизации кварца из Кобилецкой Поляны в Закарпатье (аспекты эволюции) / В. А. Калюжный, С. Б. Ломов // *Минерал. сб.* – 1990. – № 44, вып. 2. – С. 73–80.
22. Карпатська нафтогазоносна провінція / [В. В. Колодій, Г. Ю. Бойко, Л. Т. Бойчевська та ін.]. – Львів; К. : ТОВ “Український видавничий центр”, 2004. – 390 с.
23. Колтун Ю. В. Об условиях формирования олигоценовых отложений Карпат по данным изотопного состава углерода карбонатных минералов и органического вещества / Ю. В. Колтун, Г. П. Мамчур // *Минерал. сб.* – 1988. – № 42, вып. 1. – С. 54–61.
24. Копистянський Р. С. Значення тріщинуватості порід у формуванні нафтових родовищ Радянських Карпат / Р. С. Копистянський. – К. : Вид-во АН УРСР, 1959. – 76 с.
25. Краюшкін В. О. Акумуляція нафти та газу в Битківському родовищі / В. О. Краюшкін. – К. : Вид-во АН УРСР, 1961. – 92 с.
26. Крупський Ю. З. Геодинамічні умови формування і нафтогазоносність Карпатського та Волино-Подільського регіонів України / Ю. З. Крупський. – К. : УкрДГРІ, 2001. – 144 с.
27. Матковский О. И. О так называемых “мармарошских диамантах” / О. И. Матковский // *Материалы Комиссии минералогии и геохимии.* – Львов, 1961. – № 1. – С. 149–158.
28. Мачальський Д. В. До умов формування гідротермального кварцу з включеннями вуглеводнів (Кросненська зона Карпат) / Д. В. Мачальський // *Геологія і геохімія горючих копалин.* – 1995. – № 3–4 (92–93). – С. 116–119.
29. Мінерали Українських Карпат. Борати, арсенати, фосфати, молібдати, сульфати, карбонати, органічні мінерали і мінералоїди / [О. І. Матковський, П. М. Білоніжка, Г. Ю. Бойко та ін.]. – Львів : Видавничий центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2003. – 344 с.
30. Мінерали Українських Карпат. Силікати / [О. Матковський, В. Квасниця, І. Наумко та ін.]. – Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2011. – 520 с.
31. Наумко И. М. О важности глубинного высокотемпературного флюида в создании условий для формирования месторождений природных углеводородов в земной коре / И. М. Наумко, И. М. Сворень // *Новые идеи в науках о Земле : 6 Междунар. конф. : материалы.* – М., 2003. – Т. 1. – С. 249.
32. Наумко І. Поширеність і склад прожилково-вкрапленої мінералізації у теригенних відкладах північно-західної частини Кросненської зони (Українські Карпати) / І. Наумко, Г. Занкович, Я. Яремчук // *Мінерал. зб.* – 2013. – № 63, вип. 1. – С. 81–93.
33. Наумко І. М. Флюїдний режим мінералогенезу породно-рудних комплексів України (за включеннями у мінералах типових парагенезисів) : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра геол. наук / Ігор Михайлович Наумко. – Львів, 2006. – 52 с.
34. О составе летучих компонентов флюидов постседиментогенных процессов перспективно газоносных геологических разрезов зоны Кросно Украинских Карпат (по включениям в минералах) / Г. О. Занкович, И. М. Наумко, И. М. Куровец [и др.] // *15 Всерос. конф. по термобарогеохимии : тез. докл.–материалы.* – М. : ИГЕМ РАН, 2012. – С. 146–147.
35. Перспективи пошуків покладів вуглеводнів у відкладах олігоцену зони Кросно (Українські Карпати) / І. М. Куровець, Ю. З. Крупський, І. М. Наумко [та ін.] // *Геодинаміка.* – 2011. – № 2 (11). – С. 144–146. [Геофізичні технології прогнозування та моніторингу геологічного середовища : Міжнар. наук. конф., присвячена 20-річчю створення Карпатського відділення Ін-ту геофізики ім. С. І. Субботіна та 80-річчю

- від дня народження відомого українського геофізика, першого керівника КВ ІГФ, д-ра геол.-мін. наук, проф. Я. С. Сапужака : матеріали].
36. Післяседиментаційні перетворення крейдово-палеогенових відкладів Флішових Карпат / К. Деревська, І. Бубняк, А. Субботін [та ін.] // Мінерал. зб. – 2009. – № 59, вип. 1. – С. 95–104.
 37. Про включення нафти в “мармароських діамантах” / Д. К. Возняк, В. В. Грицик, В. М. Квасниця і Ю. А. Галабурда // Доп. НАН України. Сер. Б. – 1973. – № 12. – С. 1059–1062.
 38. Рипун М. Б. Про орієнтування, час утворення і зв'язок з нафтоносністю мінеральних прожилків у флішевих відкладах Карпат / М. Б. Рипун // Геологія і геохімія горючих копалин : [Респ. міжвід. зб.]. – К. : Наук. думка, 1971. – Вип. 23. – С. 71–78.
 39. Рипун М. Б. Про деякі автигенні мінералоутворення в нафтогазоносних відкладах Передкарпаття / М. Б. Рипун, Л. Г. Ткачук // Геол. журн. – 1958. – Т. 18, вип. 4. – С. 32–37.
 40. Рипун М. Б. Изотопный состав углерода прожилков и пород мезокайнозоя Карпатской и Крымской нефтегазоносных провинций / М. Б. Рипун, Т. П. Сиван, О. А. Ярынич // 11 Всесоюз. симпозиум по геохимии изотопов : тез. докл. – М., 1986. – С. 301–302.
 41. Сворень И. М. Роль адиабатических явлений в процессах накопления–концентрации и превращения углеводородсодержащих веществ в литосфере Земли / И. М. Сворень, И. М. Наумко // Новые идеи в науках о Земле : 6 Междунар. конф. : материалы. – М., 2003. – Т. 1. – С. 257.
 42. Сворень Й. М. Термобарометрія і геохімія газів прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах нафтогазоносних областей і металогенічних провінцій – природний феномен літосфери Землі / Й. М. Сворень, І. М. Наумко // Доп. НАН України. – 2005. – № 2. – С. 109–113.
 43. Сворень Й. М. Термобарометрія і геохімія газів прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах нафтогазоносних областей і металогенічних провінцій: глибинні флюїдопотоки / Й. М. Сворень, І. М. Наумко // Доп. НАН України. – 2007. – № 9. – С. 91–95.
 44. Участь вуглеводневих сполук у постседиментогенних перетвореннях осадових товщ за розрізом параметричної свердловини І-Гринява (Складчасті Карпати) / І. Зінчук, І. Наумко, Б. Сахно, Ю. Крупський // Проблеми геології та нафтогазоносності Карпат : Міжнар. наук. конф. до 100-річчя від дня народження чл.-кор. НАН України Миколи Романовича Ладиженського та 55-річчя Ін-ту геології і геохімії горючих копалин НАН України : тези доп. – Львів : ПРОМАН–Прес–Експрес–Львів, 2006. – С. 85–87.
 45. Флюїдний режим мінералоутворення в літосфері (в зв'язку з прогнозуванням корисних копалин) / [М. Д. Братусь, М. М. Давиденко, І. М. Зінчук та ін.]. – К. : Наук. думка, 1994. – 192 с.
 46. Флюїдний режим формування жильних утворень у різновікових відкладах української частини Складчастих Карпат / О. Д. Матвієнко, І. М. Наумко, А. М. Бубняк [та ін.] // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. – 2004. – Вип. 18. – С. 239–246.
 47. Dudok I. V. Peculiarities of phase composition and the problems of systematization of hydrocarbon inclusions in “marmarosh diamonds” of the Ukrainian Carpathians /

- I. V. Dudok, V. A. Kalyuzhnyi, D. K. Voznyak // European Current Research On Fluid Inclusions ECROFI XIV : Abstracts. – Nancy, 1997. – P. 97–98.
48. Kalyuzhnyi V. A. The peculiarities of the evolution of hydrothermal fluids $H_2O+CH_4+C_nH_m$ as a medium of the rock–crystal (“Marmarosh diamonds”) crystallization from the Ukrainian Carpathians / V. A. Kalyuzhnyi // European Current Research On Fluid Inclusions ECROFI XII : Abstracts. – Warszawa, 1993. – P. 109–110.
49. Mullis J. Einschlusse in Quarzkristallen der Schweizer depen und ihre mineralogisch-geologische Bedeutung / J. Mullis // Bull. Soc. Frib. Sc. Nat. – 1983. – Vol. 72, N 1/2. – P. 5–19.
50. Roedder E. Fluid inclusions / E. Roedder // Reviews in Mineralogy. – Virginia : Mineralogical Society of America, 1984. – Vol. 12. – 644 p.
51. Towards forming conditions of veinlet mineralization in sedimentary oil- and gas-bearing layers of Carpathian region (obtained by data of fluid inclusions research) / I. M. Naumko, Z. I. Kovalyshyn, J. M. Svoren' [et al.] // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1999. – № 3 (108). – С. 83–91.
52. Vityk M. O. Natural and synthetic re-equilibration textures of fluid inclusions in quartz (Marmarosh Diamonds): Evidence for refilling under conditions of compressive loading / M. O. Vityk, R. J. Bondar and I. V. Dudok // Eur. J. Mineral. – 1995. – N 7. – P. 1071–1087.

Стаття: надійшла до редакції 12.07.2014

прийнята до друку 24.09.2014

HYDROCARBONS OF FLUID INCLUSIONS IN MINERALS OF OIL AND GAS BEARING COMPLEXES OF THE UKRAINIAN CARPATHIANS KROSNO ZONE (STATE AND PRIORITIES OF INVESTIGATIONS)

I. Naumko, H. Zankovych

Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NAS of Ukraine,

3a, Naukova St., 79060 Lviv, Ukraine

E-mail: igggk@mail.lviv

The results of rocks and fluid inclusions mineralogical-geochemical features investigations in the Ukrainian Carpathians Krosno zone have been analyzed and summarized. Hydrocarbon compounds are much common as the part of the migrating fluids in the inclusions. Their influence on the oil- and gas-containing rocks post-sedimentary changes manifested in the transformation of the host rocks minerals and forming of vein-disseminated mineralization. It is concluded that it is important to research the vein-disseminated mineralization to recreate the conditions of deep mineral-fluid genesis, its influence on the synthesis and the genesis of hydrocarbons, their migration and localization in deposits under favourable conditions. The most important problems that are solved by the fluid inclusions in minerals researches are: the definition of temperature, pressure and fluid composition, their genesis, the restoration of migration routes and the construction of the scheme of fluids evolution to create a model of post-sedimentary minerogenesis involving

hydrocarbon substances. This will help to identify physical and chemical nature and the spatio-temporal sequence of hydrocarbon-containing fluids displays in the rocks of Folding Ukrainian Carpathians Krosno zone, which is promising for oil and gas. In particular this applies to its north-western part, on the extension of which in Poland number of oil and gas deposits have been discovered.

Key words: fluid inclusions, hydrocarbons, vein-disseminated mineralization, minerogenesis, Krosno zone, Ukrainian Carpathians.

УГЛЕВОДОРОДЫ ФЛЮИДНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В МИНЕРАЛАХ НЕФТЕГАЗОНОСНЫХ ПОРОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ КРОСНЕНСКОЙ ЗОНЫ УКРАИНСКИХ КАРПАТ (СОСТОЯНИЕ И ПРИОРИТЕТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ)

И. Наумко, Г. Занкович

*Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины,
ул. Наукова, 3а, 79060 г. Львов, Украина
E-mail: igggk@mail.lviv.ua*

Проанализировано и обобщено результаты изучения минералого-геохимических особенностей пород и флюидных включений в минералах Кросненской зоны Украинских Карпат. Во включениях выявлено значительное распространение углеводородных соединений в составе мигрирующих флюидов. Их влияние на постседиментогенные изменения нефтегазоносных породных комплексов проявилось в преобразованиях минералов вмещающих пород и формировании прожилково-вкрапленной минерализации. Сделано вывод о важности исследований прожилково-вкрапленной минерализации для воссоздания условий глубинного минералофлюидогенеза, его влияния на синтез и генезис углеводородов, их миграцию и локализацию в залежах при благоприятных условиях. Наиболее важные задачи, которые решают с помощью изучения флюидных включений в минералах, таковы: определение температуры, давления и состава флюидов, их генезиса, воссоздание путей миграции и построение схемы эволюции флюидов, создание модели постседиментогенного минералогенеза при участии углеводородных веществ. Это будет способствовать выяснению физико-химической природы и пространственно-временной последовательности проявлений углеводородовмещающих флюидов в породах Кросненской зоны Украинских Карпат, которая перспективна на нефть и газ. В первую очередь это касается ее северо-западной части, на продолжении которой в Польше открыт ряд нефтяных и газовых месторождений.

Ключевые слова: флюидные включения, углеводороды, прожилково-вкрапленная минерализация, минералогенез, Кросненская зона, Украинские Карпаты.

УДК 549.882+553.22

ТВЕРДІ ПРИРОДНІ БІТУМИ – ІНДИКАТОРИ ВТОРИННИХ ОРЕОЛІВ, УТВОРЕНИХ ПІД ЧАС ВУГЛЕВОДНЕВОГО МЕТАСОМАТОЗУ

В. Гулій, Г. Петруняк, І. Побережська

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Грушевського, 4, 79005 м. Львів, Україна
E-mail: vgul@ukr.net*

Наведено результати вивчення просторового поширення твердих бітумів у межах Українських Карпат та їхній видовий склад. Розглянуто положення твердих бітумів у “газових колонах”, які виникають у ході еволюції глибинних вуглеводневих потоків та взаємодії з породами земної кори, крізь які мігрують ці потоки. Визначено можливості використання просторового й генетичного зв’язку поширення різних видів бітумів з покладами вуглеводнів для створення методики прогнозування та розшуків родовищ нафти і газу.

Ключові слова: тверді бітуми, вуглеводневі потоки, газова колона, родовища нафти, вуглеводневий метасоматоз, Українські Карпати.

Природні утворення, відомі як бітуми, згадані в письмових наукових творах Європи з середніх віків [7] завдяки їхнім лікувальним властивостям та як матеріалу для виготовлення свічок. У цьому разі зазначали, що тверді фракції консолідувались з рідкої ропи, та наводили їхній поділ на озокерит, тверді воски, асфальти і бітуми. Надалі цей список доповнено такими різновидами, як гагатеки, амбра, копал, земна смола, які зазвичай знаходили в Галичині в місцях поширення проявів ропи – нафти. Ці утворення мали тоді дуже важливе промислове значення, яке підтвержене листопадним Декретом Державної канцелярії у Відні 1810 р., де зазначено, що озокерит і асфальт є в державній власності, тоді як нафта – у віданні власників земельних ділянок [7]. Взірці цих утворень поповнили колекції європейських музеїв уже принаймні в ХІХ ст. (рис. 1).

З часом змінились пріоритети, і нафта відсунула природні бітуми з попередніх позицій у промислового використання, залишивши їх для досліджень мінералогам та колекціонерам, їх щораз менше застосовували для лікувальних цілей, родовища поступово закривали. Водночас як об’єкт досліджень мінералогів тверді бітуми ставали щораз популярнішими, розширювалася географія їхніх знахідок [6, 9], описували відкриття їхніх нових мінеральних видів [12], створювали і вдосконалювали систематику бітумів як органічних мінералів [9, 14] тощо. Сьогодні бітуми цікаві також як компоненти, виявлені в зонах грязьових вулканів [4, 18], постійні супутники нафтопроявів [1, 16], а ділянки їхнього поширення – як туристичні об’єкти міжнародного значення [20].

Тісні просторові зв’язки розвитку проявів бітумів і нафти дають змогу відтворити еволюцію агрегатного стану вуглеводнів у часі, а також визначити закономірності їхнього формування від моменту конденсації з глибинних потоків до локалізації на певних

рівнях у літосфері [10]. Глибинні потоки вуглеводнів, просуваючись у верхні горизонти земної кори, породжують систему змін мінерального й хімічного складу порід, через які вони мігрують, а продукти еволюції власне вуглеводневих сполук залежно від зміни температури й тиску на різній глибині (рис. 2) зазнають зміни хімічного й агрегатного стану, що в сукупності створює матеріальне відображення всього процесу у вигляді “газової колони” [11]. У цій схемі бітуми займають певне місце (рис. 3), що сприяє визначенню просторового положення покладів вуглеводнів з розшуковою метою.



Рис. 1. Взірці твердих бітумів з Музею природного середовища м. Грац (Австрія).

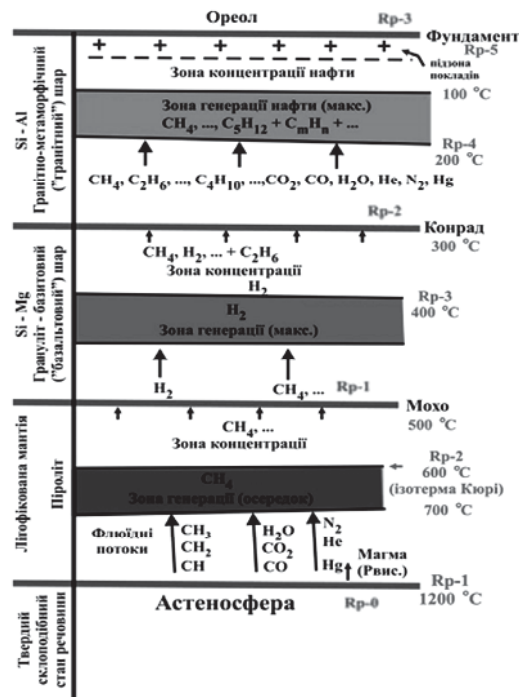


Рис. 2. Схема утворення нафти і газу (температура на поверхні кристалічного фундаменту – понад 100 °С), за [10].

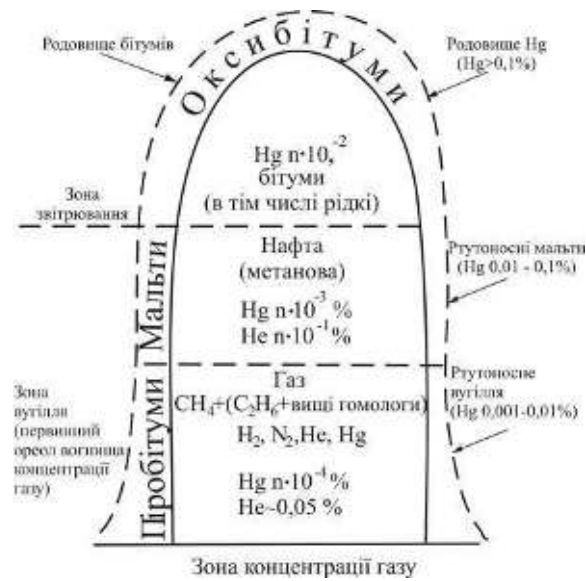


Рис. 3. Вторинний ореол ("газова колона") з мінерало-геохімічними індикаторними зонами.

Положення бітумів у загальній схемі формування “газової колонії”. Метасоматичні перетворення як система змін хімічного та мінерального складу вихідних первинних порід під впливом гідротермальних розчинів (флюїдів), породжуваних діючими магматичними осередками, є основою створення моделей формування родовищ твердих корисних копалин. На підставі таких моделей формують комплекс ознак, які дають змогу в разі прогнозів чи розшукових робіт відкривати перспективні об’єкти й попередньо їх оцінювати. Визначальним за такого підходу є виявлення зв’язку мінеральних новоутворень та рудних концентрацій з магматичними породами, яким відводять генерувальну роль. Значно складнішою є ситуація, коли такі залежності неявні або їх зовсім нема. На підставі доказів активної ролі органічних комплексів з рудними компонентами [17, 19], наявності підвищеного вмісту металів у нафті чи супутніх водах родовищ вуглеводнів сформовано уявлення про парагенетичні зв’язки вуглеводнів з рудними концентраціями низки родовищ [5]. Виділені в цьому разі металогенічні ряди, які об’єднують родовища, де виявлено активну роль магматичних чинників, флюїдних режимів різних геотектонічних зон і форм дегазації Землі, охоплюють і нафтометалогенічний ряд як продуктів взаємодії порід земної кори і потоків глибинних флюїдів.

У разі активної взаємодії глибинних потоків флюїдів, складених переважно воднем і вуглеводневими сполуками [10, 11], з породами, через які вони проникають у верхні горизонти земної кори, виникають різноманітні зміни, що нагадують ореоли розсіяння під час формування родовищ твердих корисних копалин. Це переважно зони підвищеного (рідше зниженого) вмісту хімічних елементів у природних утвореннях, генетично пов’язаних з родовищами. Розрізняють первинні та вторинні ореоли, які утворюються під час трансформації родовищ. З розвитком абіогенної теорії генезису вуглеводнів вивчення нафтогазових родовищ і вугілля на тлі відкриття родовищ “молодого” газу, антропогенні концентрації яких у низці регіонів постійно поповнюються завдяки притоку мас газу з глибини, зумовили необхідність подальшого вивчення впливу глибинних потоків вуглеводнів на породи, крізь які вони мігрують у верхи земної кори. Практичне значення досліджень у цьому напрямі очевидне – вони приводять до уявлень про постійне поповнення запасів газу й нафти на низці площ уже відомих родовищ і сприяють розвиткові принципово нових методичних підходів до розшуку та розвідки родовищ нафти і газу. Важливим у цьому є створення моделі “газової колонії”, яка описує формування зональності в розподілі окремих елементів (наприклад, ртуті), мінеральних фаз (тверді бітуми), ізотопних співвідношень вуглецю, гелію, азоту тощо, з глибинними чи приповерхневими мітками.

Газову колону – матеріальне відображення взаємодії глибинних вуглеводневих потоків з породами різних гіпсометричних рівнів – діагностують за допомогою комплексу геологічних, геофізичних та геохімічних даних. Вона має зональну будову (див. рис. 3): у низах переважають газові компоненти, у середній частині – вугілля з локальними концентраціями газу й нафти в пастках, у верхах – бітуми і ртутні концентрації (саме тут виникають складної будови родовища ртуті й бітумів, часто з прямими ознаками нафти [10]).

Наведені вихідні положення засвідчують перспективи вивчення регіонального розподілу та вертикальної зональності видового складу індикаторних компонентів “газової колонії” для локалізації процесів вуглеводневого метасоматозу і виявлення перспективних нафтогазових об’єктів.

Географія поширення проявів бітумів і головні особливості їхнього складу. В умовах Передкарпаття та Складчастих Карпат, де широко виявлені тверді природні бі-

туми, які фіксували й вивчали протягом тривалого часу [1], характер їхніх проявів і локалізація мають стати цінним індикатором прояву вуглеводневого метасоматозу. Грунтовні дані про видовий склад органічних мінералів цього типу та їхня сучасна систематика наведені в капітальній праці [14], присвяченій висвітленню мінералогії регіону, вони дають загальну картину поширення бітумів.

К. Каліцький на початках досліджень і систематики вуглеводнів (1917) зачислив озокерит (або гірський віск) до рідкісних мінералів і розрізняв його поклади за морфологічними ознаками [6]: 1) пластовий тип Ферганської обл., де озокерит виповнює тріщини відокремлення в бітумінозних або нафтоносних вапняках; 2) типово жильні утворення скидових тріщин зі значними вертикальними зміщеннями в Закаспії; 3) шар'яжного типу крайової зони Карпат околиць Борислава, що представляє перекинені шари крейди і низи палеогену на верхи добротівських шарів, розбитих системою скидових тріщин.

Відомі ще з XIX ст. прояви озокериту в Бориславі, Старуні, Дзвинячому, Биткові, Трускавці тощо часто є в явних парагенезисах з проявами нафти. Озокерит, звичайно, виявляють з денної поверхні Землі, у різних нафтогазоносних провінціях він має неоднакову глибину залягання та представлений кількома морфогенетичними типами. У Бориславі найбагатша на віск жила (за даними Й. Гжибовського) поздовжня й перетята під прямим кутом системою поперечних тріщин. Нижче 400 м озокерит трапляється зрідка, хоча його прояви простежують і на глибині 700 м. Залягання озокеритових жил майже завжди узгоджене з генеральним "карпатським" простяганням.

Ще з часів Австро-Угорщини збережені в скляних посудинах з притертим корком взірці нафти з різних родовищ супроводжуються виділеннями кристалів піриту на склі. Генетичний зв'язок самородної сірки з бітумами на Трускавецькому родовищі поліметалів [9] підтверджений тим, що бітумінозні речовини нерівномірно забарвлюють сірку, проявляючись у вигляді плям неправильної форми. Інколи озокерит обволікає кристали сірки повністю.

На родовищі Старуня жили озокериту виявлено на глибині 2,5 м під алювіально-пролювіальними відкладами. Найчастіше їх фіксують в інтервалі 60–70 м і, рідше, до глибини 489 м. Озокеритові жили у відкладах воротищенської серії (?) приурочені до тріщин зім'ятих порід і мають невелику протяжність за субмеридіонального простягання (карта М. Ладиженського [8]).

У відвалах гірничих виробок родовища трапляються уламки порід з "рудним" озокеритом (рис. 4) і баггою, які, пролежавши на денній поверхні, не змінили свої властивості. У відвалах можна натрапити також на рештки давньоримських амфор зі згустками на дні смердючої багги. Поблизу родовища виявлено стоянки людини кам'яної доби зі слідами обробки кременевих стяжін з родовищ долини Дністра. Поряд з ними є затверділі асфальтові скульптурки тварин і моделі знарядь праці. Здається, що навіть на ранніх етапах своєї історії людина цікавилась твердими вуглеводнями.

Геохімічну активність нафтово-водних флюїдів під час взаємодії з товщею порід в окремих нафтогазоносних ділянках можна спостерігати безпосередньо в експлуатаційних виробках або ж у відвалах, закритих сьогодні, використовуючи для попередньої діагностики бітумів методи люмінесценції. Наприклад, в одному зі збережених відвалів простежено уламки натічних форм волокнистого гіпсу (на алевролітовому субстраті), покритого тонкими плівками озокериту, які утворилися внаслідок циркуляції нафтових вод і розсолів. Такі ж мінеральні та вуглеводневі перетворення нафтоносних відкладів стратиграфічного рівня бориславського пісковика виявлено в Покутських Карпатах. На

тектонічному контакті між першою лускою Орівської скиби і Береговою скибою по р. Прут (с. Дора) у нижній частині відслонення крейдові відклади стрийської світи в зоні контакту заліковані зональною масою кальциту-медовику, забарвлення якого визначене наявністю вуглеводнів нафтового ряду. По вертикалі вони замінені світлим молочним кальцитом з розщепленими скаленоєдрами, які поступово переходять у нормальні скаленоєдри і далі – у кривогранні ромбоедри.



Рис. 4. Пухирчастий озокерит з відвалів родовища Старуня біля свердловини Гео.

Дещо інший характер поширення твердих вуглеводнів виявлено в пластах підшви бориславського пісковика з численними ходами хробаків, які певною мірою визначають текстурні особливості його внутрішньої будови і поверхневі нашарування. Такі пісковики насичені нафтою, а по поверхні трубчастоподібних ходів – воскоподібними бітумами. У карбонатних стягіннях вуглеводні безпосередньо пов'язані з епігенетичним кальцитом і анкеритом.

У поверхневих виходах нафтоносних горизонтів на стратиграфічному рівні бориславського пісковика, окварцьованого в Покутських Карпатах, як і в Скибовій зоні, на відкритих у ньому поверхнях під час сколювання виявляють дендритоподібні утворення твердих бітумів, які спочатку приймають за дендрити мангану. Після обробки їх концентрованою азотною кислотою вони зберігають первинний вигляд і стан (рис. 5). На родовищі Старуня розтікання асфальту на денну поверхню також дендритоподібне (рис. 6). На відміну від цих проявів, виділення твердих бітумів – мальти – у породах менілітової світи масивні й неправильної форми (рис. 7).

Антраксоліт наявний у відкладах стебницької світи в Передкарпатті в породах без ознак будь-якого метаморфізму чи гідротермальних перетворень та в Закарпатті у карбонатних і кварц-карбонатних жилах, що часто містять мармароські “діаманти” [12].

У зоні впливу поперечного тектонічного розлому в Чивчинських горах у Перкалабі ми простежили смугу інтенсивного розвитку мінералізації з мармароськими “діамантами”. Цей розлом перерізає поклади манганових руд на схилі хребта Прелучний і перекритий відкладами конгломератової товщі соймільської світи верхньокрейдного віку. Далі на північний схід він перерізає низку структурно-фаціальних зон і “губиться” в Чорногірській зоні. Біля злиття Сарати й Перкалабу, з яких починається Білий Черемош, В. Грицик зібрав багату колекцію мармароських “діамантів”, у яких уперше виявили вакуолі, виповнені нафтою [15].



Рис. 5. Затверділі дендроподібні бітуми на поверхні відколу окварцьованого бориславського пісковика (урочище Під Каменем, с. Черганівка Косівського р-ну).

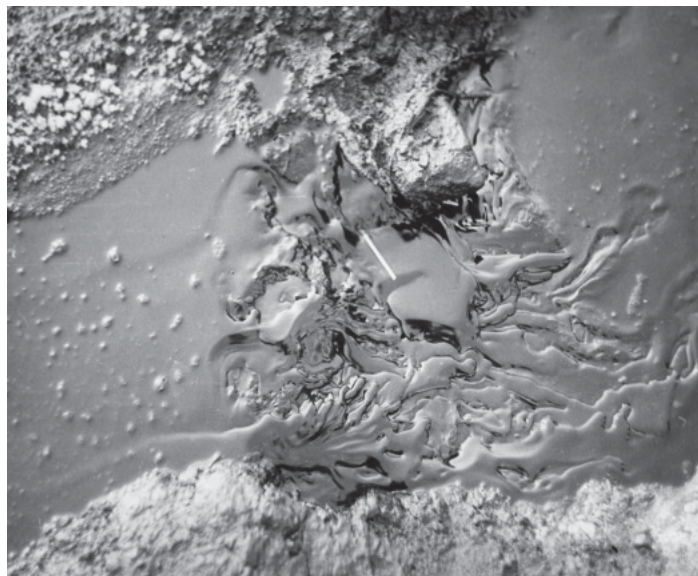


Рис. 6. Дендритоподібне розтікання асфальту на денній поверхні (Старуня).

Мармароські “діаманти” і кварцова мінералізація розвинені на півночі в Субсілезькій, Сілезькій, Скибовій і Бориславо-Покутській зонах у зв’язку з поперечними, меридіональними і субширотними розломами. Звичайно вони супроводжуються виділенням твердих органічних мінералів у басейні Лімниці, Бистриці-Надвірнянської, Пруту, Черемошу тощо.

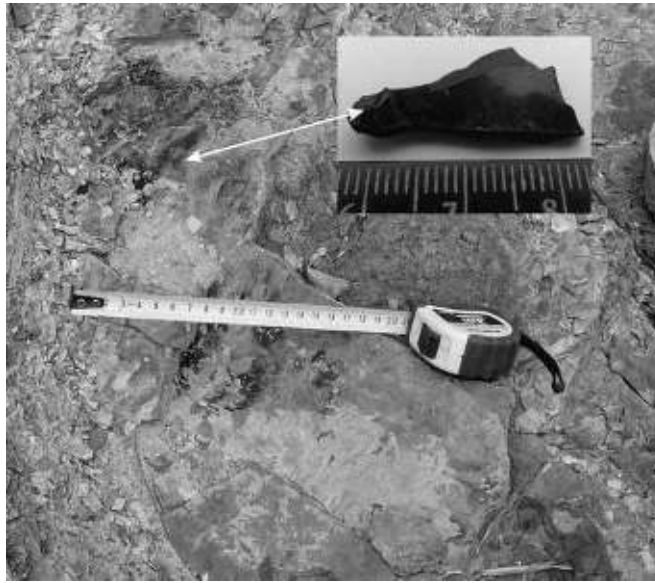


Рис. 7. Прояви мальти в менілітовій світі (фрагмент відслонення на лівому березі р. Пістинка).

Д. Головченко та І. Попівняк [3] описали в різновікових породах Складчастих Карпат карбонатні жили і прожилки з корінними проявами мармароських “діамантів” в асоціації з кальцитом і органічною речовиною. Скупчення органічної речовини ці дослідники пов’язали з утворенням численних тріщин, які, за твердженням авторів, сприяли інтенсивній міграції вуглеводнів. Автори навели приблизний склад органічної речовини, у якій зафіксовано бром: $C_3H_5ON_5$, $C_7H_{16}BrNO_2$, $C_9H_{10}O_2$, що важливо, оскільки бром характерний для нафтових вод Карпатської нафтогазоносної провінції. Повною мірою це стосується і аномалій арсену (персональне повідомлення С. Кріль), типових для мінеральних вод с. Кваси та його околиць.

Тверді бітуми (гумоліти) представлені низкою органічних мінералів безпосередньо в асоціації рудних тіл і мінералізованих ділянок мінералів ртуті. За інформацією Ю. Галабурди [13], у Вишківському рудному полі (Закарпаття) у порожнинах і тріщинах порід трапляються мальти у вигляді примазок і плівок на кристалах кальциту й кіноварі. Знахідки асфальтів відомі в Слов’янському ртутному рудопрояві, на болотно-вулканічних полях Керчі та в Закарпатті. Вони утворюють вкраплення, скупчення та великі виділення по тріщинах, кристалізуючись за температури 120–100 °С. На Вишківському рудному полі трапляються гумінокерити у вигляді лусочок, кірочок, примазок на кристалах кіноварі й кварцу.

У південно-східній частині Вигорлат-Гутинського пасма виявлено [14] таблитчасті кристали, їхні агрегати й суцільні маси гатченіту $C_{40}H_{83}$. Привертають увагу такі мінерали, як кертисит $C_{24}H_{18}O$ і карпатит $C_{32}H_{17}O$, які утворились на завершальних стадіях кристалізації кальциту і низькотемпературного кварцу. Кертисит описано також у гарячих джерелах Каліфорнії [2]. Елькерит розвинутий по тріщинах у породах в асоціації з кальцитом і мармароськими “діамантами” в районі Кобилецької Поляни.

Просторові й генетичні зв’язки поширення твердих бітумів та нафтових родовищ і проявів. Озокеритові жили, поверхневі виливи асфальту й поверхневі нафтогазові

прояви в Орівській, Береговій скибах, Бориславо-Покутській і Самбірській зонах Передкарпатського прогину та в інших ділянках Українських Карпат пов'язані безпосередніми генетичними зв'язками. Родовища озокериту просторово суміщені з родовищами вуглеводнів, а їхні прояви є в межах нафтогазоносних провінцій. Власне озокерит (гірський віск), безперечно, є похідним нафтових покладів з високим вмістом парафіну, за приповерхневих умов він знаменує вторинні процеси звітрювання нафти, а за глибинних – певний етап еволюції вуглеводневого потоку. Зміна складу головного потоку внаслідок виділення окремих твердих фракцій на різних глибинах зумовлює зміни в складі остаточних твердих фаз. Наприклад, за даними К. Каліцького [6], нафтові родовища Бірми з високим відсотковим вмістом парафіну не супроводжуються покладами озокериту через швидку і примхливу фаціальну мінливість нафтоносних відкладів. У Карпатській нафтогазоносній провінції зафіксовано подібну фаціальну мінливість продуктивного горизонту стратиграфічного рівня бориславського пісковика. Унаслідок цього фізичні й хімічні характеристики озокериту з Фергани, Забайкалля, Челекєну, Передкарпаття тощо значно відрізняються між собою.

Постійні просторові асоціації твердих бітумів з концентраціями вуглеводнів і глобальний характер розподілу їхніх знахідок (Челекєн, Байкал, тощо) [1, 6] свідчать про їхні генетичні зв'язки і можливість практичного використання в розшукових цілях великих родовищ вуглеводнів. Надалі необхідні детальніші дослідження положення твердих бітумів різного видового складу в “газовій колонії” для визначення її сучасного ерозійного рівня з метою локалізації перспективних об'єктів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Бойко Г. Е. Минералогическая природа озокерита / Г. Е. Бойко // Минералогия осадочных образований. – 1977. – Вып. 4. – С. 13–18.
2. Винчелл А. Н. Оптическая минералогия / А. Н. Винчелл, Г. Винчелл. – М. : ИЛ, 1953.
3. Головченко Д. Особливості мінерального складу гідротермальних жил у пісковиках з околиць с. Кваси (Рахівський рудний район, Закарпаття) / Д. Головченко, І. Попівняк // Мінерал. зб. – 2009. – № 59, вип. 2. – С. 143–148.
4. До мінералогії та генезису осадових озокеритовмісних порід в межах сучасного грязьового вулкану Старуня (Передкарпаття) / І. Дудок, І. Наумко, Л. Телепко [та ін.] // Проблеми геології та нафтогазоносності Карпат. – Львів : ІГГК НАН України, 2006. – С. 77–79.
5. Иванкин П. Ф. О типизации рудообразующих систем / П. Ф. Иванкин, Н. И. Назарова // Геология рудных месторождений. – 1991. – № 5. – С. 10–11.
6. Калицкий К. Озокерит или горный воск / К. Калицкий // Материалы по общей и прикладной геологии. – Петроград, 1917. – Вып. 5.
7. Клапчук В. Розвиток озокеритової галузі у Галичині IX–XX ст. / В. Клапчук // Наукові виклади. – 2012. – № 4. – С. 50–59.
8. Ладъженский Н. Р. Геология и нефтегазоносность Советского Предкарпатья / Н. Р. Ладъженский. – Киев : Изд-во АН УССР, 1955.
9. Лазаренко Є. К. Мінералогія осадових утворень Прикарпаття / Є. К. Лазаренко, М. П. Габінет, О. П. Сливко. – Львів : Вид-во Львів. ун-ту, 1962. – 482 с.

10. Лепігов Г. Д. Нафта лінеаменту Карпінського (деякі аспекти генезису вуглеводнів) / Г. Д. Лепігов, В. М. Гулій // Геолог України. – 2009. – № 4. – С. 38–45.
11. Лепігов Г. Д. Концентрація вуглеводнів в Донбасі в світлі абіогенної теорії їх генезису / Г. Д. Лепігов, С. І. Орлів, В. М. Гулій // Геолог України. – 2008. – № 3. – С. 73–79.
12. Мельников В. С. До умов утворення антраксоліту с. Нижні Ворота (Закарпаття) / В. С. Мельников, Д. К. Возняк, Г. О. Кульчицька // Записки Укр. мінерал. т-ва. – 2007. – Т. 4. – С. 38–48.
13. Минералы Украины : [Краткий справочник] / [Отв. ред. Н. П. Щербак]. – Киев : Наук. думка, 1990. – 408 с.
14. Мінерали Українських Карпат. Борати, арсенати, фосфати, молібдати, сульфати, карбонати, органічні мінерали і мінералоїди / [Гол. ред. О. Матковський]. – Львів : Видавничий центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2003. – 344 с.
15. Про включення нафти в мармароських “діамантах” / Д. К. Возняк, В. В. Грицик, В. М. Квасниця, Ю. А. Галабурда // Доп. АН УРСР. Сер. Б. – 1973. – № 12. – С. 1059–1062.
16. Рипун М. Б. Про деякі аутигенні мінералоутворення в нафтоносних відкладах Передкарпаття / М. Б. Рипун, Л. Г. Ткачук // Геол. журн. – 1958. – Т. 18, вип. 4. – С. 32–37.
17. Слободской Р. М. Элементоорганические соединения в магматогенных и рудообразующих процессах / Р. М. Слободской. – Новосибирск : Наука, 1981. – 136 с.
18. Kotarba M. J. Skład i geneza węglchatego ze Staruni (Karpaty Ukrainskie) / M. J. Kotarba // Przegl. Geol. – 2000. – Т. 50. – S. 531–534.
19. Kucha H. Gold in organic matter, Maldon, Victoria, Australia / H. Kucha, I. R. Plimer // Econ. Geol. – 1999. – Vol. 94, N 3. – P. 1173–1180.
20. Przewodnik geoturystyczny po szlaku GEO-KARPATY Krosno–Borysław–Jaremcze / [Praca zbiorowa pod red. I. M. Bubniaka i A. T. Soleckiego]. – Krosno : Ruthenus, 2013. – 143 s.

*Стаття: надійшла до редакції 01.09.2014
прийнята до друку 24.09.2014*

**SOLID NATURAL BITUMEN AS INDICATORS
OF SECONDARY HALLO FORMED DURING
HYDROCARBON METASOMATISM**

V. Guliy, H. Petruniak, I. Poberezhska

*Ivan Franko National University of Lviv,
4, Hrushevskiy St., 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: vgul@ukr.net*

The results of studying the spatial distribution of solid bitumen in the Ukrainian Carpathians and their species composition are shown. The situation of solid bitumens in the “gas columns”, which have been formed during the evolution of deep hydrocarbon flows and interaction with crustal rocks through which migrate these flows, is analyzed. Authors estimated perspectives to use spatial and genetic similarities in distribution of different kinds of the solid bitumen and hydrocarbons fields. It gives possibilities to create new methods of oil and gas industrial deposits exploration.

Key words: solid bitumen, gas column, hydrocarbons flows, hydrocarbon metasomatism, Ukrainian Carpathians.

**ТВЕРДЫЕ ПРИРОДНЫЕ БИТУМЫ –
ИНДИКАТОРЫ ВТОРИЧНЫХ ОРЕОЛОВ, ОБРАЗОВАННЫХ
ПРИ УГЛЕВОДОРОДНОМ МЕТАСОМАТОЗЕ**

В. Гулий, Г. Петруняк, И. Побережская

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Грушевского, 4, 79005 г. Львов, Украина
E-mail: vgul@ukr.net*

Приведено результаты изучения пространственного распространения твердых битумов в пределах Украинских Карпат и их видовой состав. Рассмотрено положение твердых битумов в “газовых колоннах”, которые образуются в ходе эволюции глубинных углеводородных потоков и взаимодействия с породами земной коры, сквозь которую мигрируют эти потоки. Показано возможности использования пространственной и генетической связи распространения разных видов битумов с залежами углеводородов для создания методики прогнозирования и поисков месторождений нефти и газа.

Ключевые слова: твердые битумы, углеводородные потоки, газовая колонна, месторождения нефти, углеводородный метасоматоз, Украинские Карпаты.

УДК 54.2.66.061.3:553.632(477.8)

ОНТОГЕНІЧНА МОДЕЛЬ ФОРМУВАННЯ ТЕРМОКАРСТОВИХ ПЕЧЕР ТА ЇХНЬОГО АГРЕГАТНОГО ОБЛЯМУВАННЯ В МІРАБІЛІТ-ТЕНАРДИТОВИХ ВІДКЛАДАХ ІЗ ВТОРИННИХ РОЗСОЛІВ КАЛІЙНИХ РОДОВИЩ ПЕРЕДКАРПАТТЯ

В. Дяків, І. Кицмур, О. Матковський

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

Комплексними дослідженнями мірабіліт-тенардитових відкладів з вторинних розсолів солевідвалів і хвостосховищ Стебницького та Калуш-Голинського родовищ калійних солей виявлено унікальні післяседиментаційні зміни в їхній структурі. Під впливом температурних змін середовища мінералоутворення вони привели до карстування (термокарсту) і марковані різними онтогенічними різновидами натічних мінеральних агрегатів. Розроблено цілісну онтогенічну модель мірабіліт-тенардитових мінеральних агрегатів, визначено закономірності їхнього зародження, росту, перекристалізації, плавлення та розчинення.

Ключові слова: мірабіліт, тенардит, термокарст, вторинні розсоли, натічні мінеральні агрегати, онтогенічна модель, родовище калійних солей, Передкарпаття.

Видобуток калійних руд протягом останніх 150 років у межах Стебницького та Калуш-Голинського родовищ зумовив суттєві техногенні зміни геологічного середовища. Останніми роками все це призвело до складного екологічного стану в містах Калуші та Стебнику [1, 7, 8].

Інженерно-геологічні та гідрогеологічні умови території досить прості: соленосні відклади представлені покладами калійних руд верхньоворотиченської світи у Стебнику та балицької світи в Калуші; у верхній частині геологічного розрізу наявні насичені застійні розсоли; породи перекриті регіональним водотривом елювіальних відкладів гіпсоглинистої шапки, на яких незгідно залягають різні за складом теригенні відклади. У межах Калуш-Голинського родовища водонасичені гравійно-галькові алювіальні відклади давніх надзаплавних терас, перекриті суглинками, є, по суті, єдиним водоносним горизонтом. Водоносний горизонт у гравійно-галькових відкладах живиться з атмосферних опадів, проте в разі надходження засолених інфільтратів підземні води суттєво забруднюються.

У процесі видобутку калійних солей вмісні породи представлені сумішшю галіту (близько 70 %) та глинистих мінералів (близько 30 %). Некондиційні руди (із вмістом калію до 10 %), складені галітом, каїнітом, лангбейнітом, кізеритом, полігалітом, іншими соляними та глинистими мінералами, складували на денній поверхні у солевідвалах. Під час флотаційного збагачення видобутих руд з умістом калію понад 10 % відбувалось

формування відходів (“хвостів”) у вигляді рідкої та твердої фаз, які складували у відгороджених штучними дамбами спеціально підготовлених збірниках – хвостосховищах. У разі припинення експлуатації рідку фазу хвостосховищ вилучали, а твердий осад, складений легкорозчинними соляними мінералами та глиною, пересипали рекультивувальним шаром із гальки й суглинку.

З огляду на такі особливості геологічної будови, технології видобутку та збагачення питанню гідроізоляції хвостосховищ належну увагу приділено лише під час спорудження хвостосховища № 2 у 1984 р. Натомість донна частина хвостосховища № 1 ще від початку функціонування 1967 р. не була гідроізольована. Крім того, намив хвостів постійно “наступав на п’яти” свіжо насипаним відкосам ґрунтової дамби. У кінцевому підсумку це призвело до того, що верхні ділянки відкосів дамби відсипані добре фільтрувальними ґрунтами без гідроізоляційного бар’єра в їхній структурі.

Солевідвали та хвостосховища, що залишилися після розробки найбільших в Україні родовищ калійних солей, негативно впливають на стан природних вод. У населених пунктах, розташованих поблизу зазначених об’єктів, є проблема з забезпечення питною водою. Просочування ропи крізь дамбу хвостосховищ та інфільтрація з солевідвалів призводить до засолення ґрунтів, зростання мінералізації поверхневих і підземних вод, суттєвого погіршення гірничо-геологічних умов, а саме – сприяє розвитку соляного карсту та просіданню денної поверхні над виробленим простором.

Унаслідок інфільтрації ропи з солевідвалів і дамб хвостосховищ на їхніх схилах у холодні пори року відкладаються потужні товщі мірабіліту, який влітку дегідратується, перетворюючись у тенардит, а в разі тривалих дощів іноді повністю розчиняється (рис. 1).



Рис. 1. Мірабіліт-тенардитові відклади на відкосі дамби хвостосховища № 1, м. Калуш.

За умов гумідного клімату під час випадання атмосферних опадів відбувається їхня приповерхнева інфільтрація у тіло солевідвалу та рекультивованого хвостосховища, розчинення легкорозчинних мінералів та формування вторинної ропи – різного ступеня мінералізованої води, з якої під час охолодження на відкосах кристалізується мірабіліт, а в разі стікання засолюються поверхневі води на ділянках дренажування та підземні води у відповідних ареалах. Крім того, у випадку зміни температурних умов у мірабіліт-тенардитових відкладах відбуваються процеси карстування з утворенням печер, які ми назвали термокарстовими (рис. 2) [3].

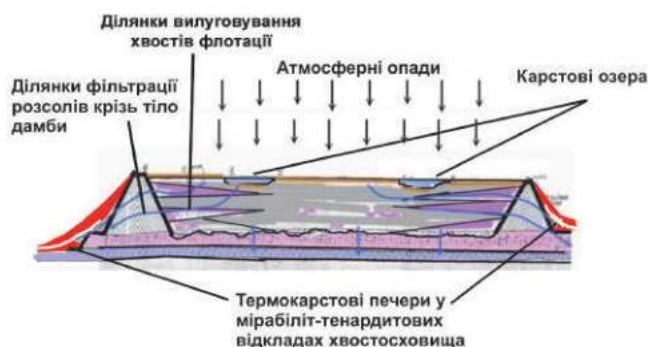


Рис. 2. Принципова схема утворення вторинної ропи в разі вилуговування атмосферними опадами хвостосховища № 1 у Калуші, формування мірабіліт-тенардитових відкладів і термокарстових печер у них на відкосах дамб, стоку засолених вод у ділянки дренажування та засолення підземних вод.

Загалом термін *термокарст* прямо не стосується вилуговування, розчинення й деформації соляних відкладів і притаманний головню територіям у зоні вічної мерзлоти, де відбувається нерівномірне просідання ґрунтів та промерзлих гірських порід унаслідок танення підземного льоду, через що на денній поверхні утворюються лійки, провали, які зовні нагадують карстові форми рельєфу. Водночас переклад слова *термокарст* (від давньогр. θερμη – тепло та нім. Karst – карст) передбачає розвиток карстового процесу внаслідок термічних змін, які приводять до втрати мінералами їхніх стійких властивостей (тобто розчинення чи плавлення в певному температурному діапазоні) та утворення порожнин і натічних агрегатів. Усі ці процеси ми спостерігали у мірабіліт-тенардитових відкладах з вторинних розсолів калійних родовищ Передкарпаття, і це дає нам підстави говорити про термокарстову природу печер і натічних агрегатів.

Після витікання ропи з хвостосховищ та вилуговування інфільтратів з солевідвалів відбувається їхнє розведення атмосферними і ґрунтовими водами з перетіканням у річкову мережу і четвертинний водоносний горизонт. Унаслідок цього відбувається засолення, яке охоплює сотні гектарів [11].

Ці проблеми актуальні як для Стебницького ДГХП “Полімінерал”, так і для Калуського калійного заводу. Однак, беручи до уваги склад четвертинних відкладів, у Стебнику масштаби засолення дещо менші й пов’язані з допливами р. Тисьмениця – річок Солониця й Вишниця [9]. Значно гірша ситуація в Калуші, де калійний завод загрозливо негативно впливає на стан природних вод, особливо на якість вод четвертинного водоносного горизонту, де облаштовано водозабір для водопостачання міста [9].

У всіх випадках простежується стійка інфільтрація атмосферних опадів зі схилів солевідвалів у вигляді засолених стоків та прогресувальна фільтрація ропи через товщу дамб хвостосховищ (як рекультивованого, так і діючого), наслідками чого є прояви техногенного мінералоутворення: сезонна кристалізація мірабіліту (моноклінний десятиводний сульфат натрію з параметрами елементарної комірки $a = 1,148$ нм, $b = 1,035$, $c = 1,282$ нм, $\beta = 107,67^\circ$) на ділянках витоків у зимово-весняний період та дегідратація новоутворень у літньо-осінній період з формуванням тенардиту (ромбічний безводний сульфат натрію з параметрами елементарної комірки $a = 0,5861$ нм, $b = 0,9815$, $c = 1,2307$ нм, кристалічна ґратка якого за $T > 240$ °С набуває моноклінної симетрії) [15].

З підвищенням температури розчинність мірабіліту постійно зростає доти, доки не досягне критичної температури 32,5 °С [6]. За цієї ж температури відбувається зневоднення і, як наслідок, з підвищенням температури до 120 °С – зменшення розчинності. Далі до 240 °С розчинність ромбічного тенардиту незначно збільшується. А в діапазоні 240–380 °С тенардит існує у моноклінній ґратці, і його розчинність зменшується практично до нуля (рис. 3).

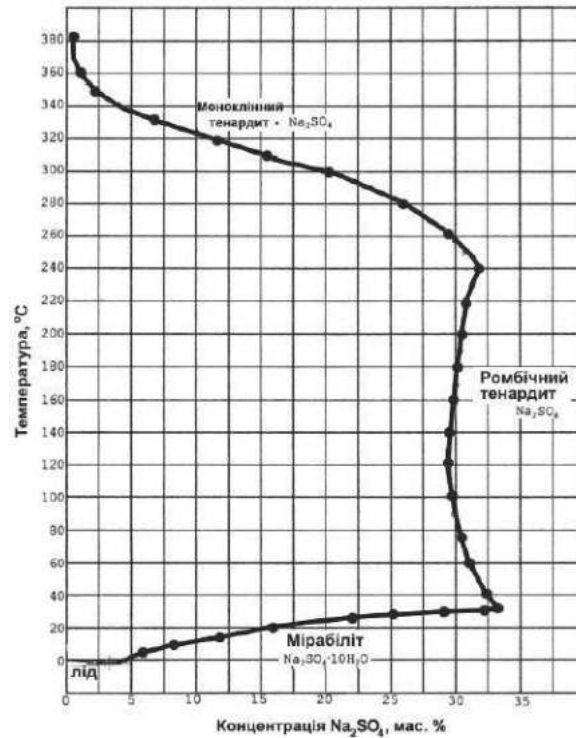


Рис. 3. Діаграма розчинності сульфату натрію у воді залежно від температури (до 380 °С) [13].

Як показано на рис. 4, мірабіліт може існувати до критичної температури 32,5 °С та критичної відносної вологості 85 %. У цьому разі за значень відносної вологості понад 77 % мірабіліт може плавитись у власній кристалізаційній воді, що має надзвичайно важливе значення для процесів термокарстування у мірабіліт-тенардитових відкладах.

За значень вологості повітря, близьких до 100 %, відбувається розчинення “розплавленого” у власній кристалізаційній воді мірабіліту в атмосферній волозі. Зниження відносної вологості повітря нижче 60 % приводить до зневоднення кристалогідрату і трансформації мірабіліту в тенардит. Отже, мінеральні новоутворення сульфату натрію на денній поверхні солевідвалів і хвостосховищ чітко реагують на кліматичні зміни, вони маркують їх взаємопереходами між мірабілітом і тенардитом за зміни температури й вологості внаслідок випаровування води зі сформованих агрегатів і мінералоутворювального розчину та всмоктування води з повітря.

Згідно з діаграмою Б. Когана, у разі дефіциту води існує метастабільна семиводна фаза гептагідриту сульфату натрію (рис. 5). Її наявність створює передумови для випа-

ривування кристалізаційної води зі зниженням відносної вологості повітря, тоді як всмоктування води з повітря відбувається в разі гідrataції метастабільного гептасульфату натрію, що за $T < 32,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ призводить до кристалізації мірабіліту у вигляді натічних форм за специфічним механізмом термокарсту. Суть його полягає у всмоктуванні води з перезволоженого повітря до температури $32,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, що зумовлює гідrataцію гептасульфату натрію та ріст натічних агрегатів мірабіліту. У цьому разі подальша взаємодія перезволоженого повітря з мірабілітом породжує ефект плавлення мінералу у власній кристалізаційній воді аж до повного розчинення в навколишньому водному розчині. Всмоктування води з перезволоженого повітря тенардитом вище температури $32,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ спричиняє безпосереднє розчинення цього мінералу в навколишньому водному розчині [13].

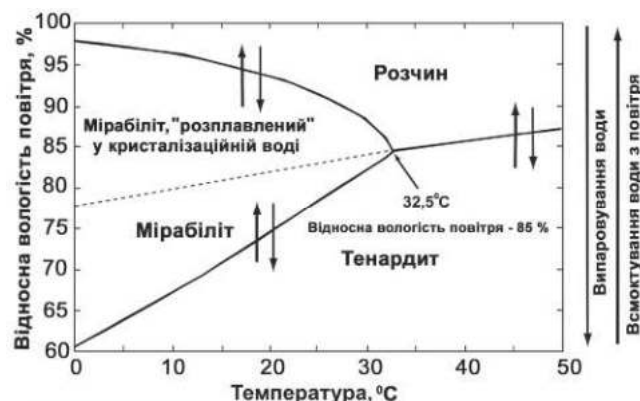


Рис. 4. Діаграма розчинності сульфату натрію у воді залежно від температури та відносної вологості повітря [12].

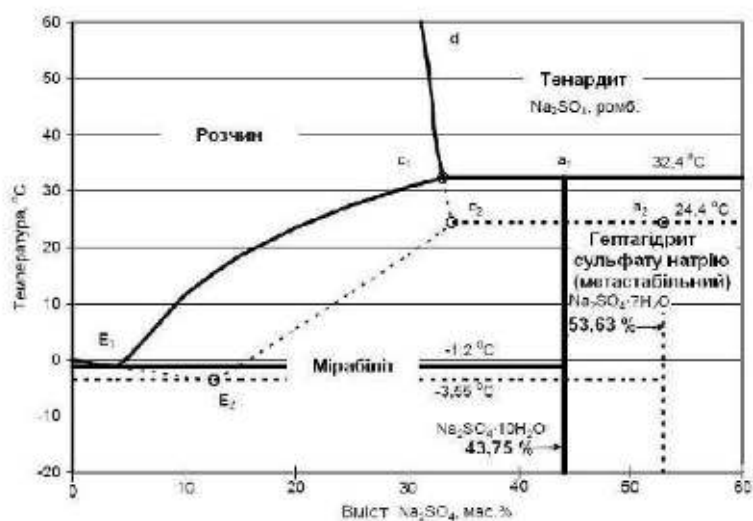


Рис. 5. Фазова діаграма системи сульфат натрію–вода залежно від температури та вмісту сульфату натрію [5].

На відміну від мірабіліту, тенардит на денній поверхні у суху жарку погоду не змінюється; завдяки білому забарвленню він відбиває сонячні промені, створюючи ефект “підвального” приміщення, та “захищає” від повного руйнування відклади сульфату натрію. А метастабільна семиводна фаза гептагідриту сульфату натрію може існувати і за вищої температури – до 34 °С (рис. 6).

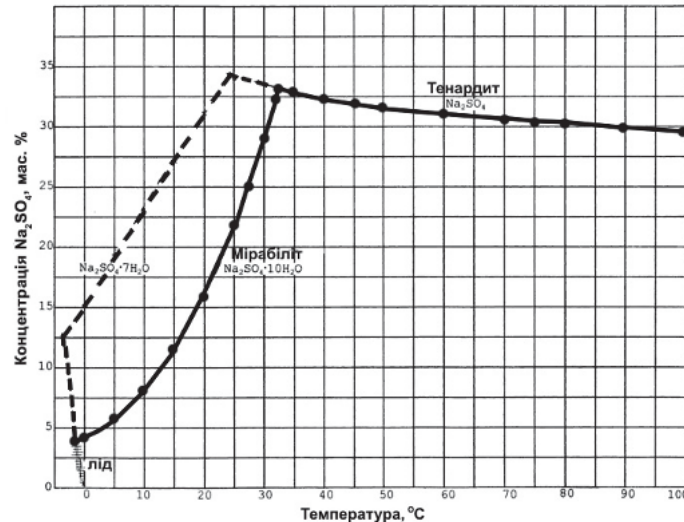


Рис. 6. Діаграма розчинності сульфату натрію у воді залежно від температури (до 100 °С) [13].

У найбільш загальному випадку мірабіліт кристалізується в разі переохолодження розсолів нижче 4–5 °С, а тенардит – у випадку дегідратації кристалізаційної води десятиводного сульфату натрію у безводну сіль. Усі описані процеси відбуваються за сталого в часі розвантаження вторинних розсолів зі схилів солевідвалів і відкосів дамб хвостосховищ та сезонної зміни кліматичних умов, що зумовлює різноманітність кінетичних умов кристалізації та онтогенічних особливостей досліджуваних мірабіліт-тенардитових агрегатів.

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

У приповерхневому прошарку соляно-глинистих відкладів відбуваються складні геохімічні та водно-фізичні процеси, наслідком яких є витікання вторинної ропи та її рух по схилу. Під час руху по схилу взимку вторинна ропа переохолоджується, як наслідок – кристалізується мірабіліт. Кристалізація мірабіліту відбувається в дві стадії: осадження зародка та ріст кристала. У цьому разі за різної швидкості переохолодження ропи можливі два типи осадження зародків: за різкого зниження температури – масова кристалізація, за повільного – одиничні центри кристалізації та ріст поодиноких великих кристалів [2, 4, 10].

За таких умов осаджені кристали мірабіліту різного розміру стають своєрідним механічним бар'єром на шляху потоку вторинної ропи, який їй доводиться різними способами долати. Найпростіший спосіб подолання цього бар'єра – винесення за межі русла. Коли ж кількість новоутворених кристалів зростає, то винесені за межі русла й акумульовані в одному місці індивіди перекристалізуються; їх цементують мікроростки, і з'являється “первинна мірабілітова мікрогребля”. Подальші витoki вторинної ропи приводять до найрізноманітніших деформацій “первинних мірабілітових мікрогребель”, їхньої регенерації та доростання внаслідок перетікання та фільтрації (рис. 7, а). Наявність “первинної мірабілітової мікрогреблі” призводить до ефекту розщеплення єдиного потоку на кілька рукавів чи активізації термокарсту за описаним вище механізмом (див. рис. 7, б). Утворення мірабіліт-тенардитових відкладів та порожнин (печер) у них відбувається в три періоди: зимовий, весняно-літній та літньо-осінній.

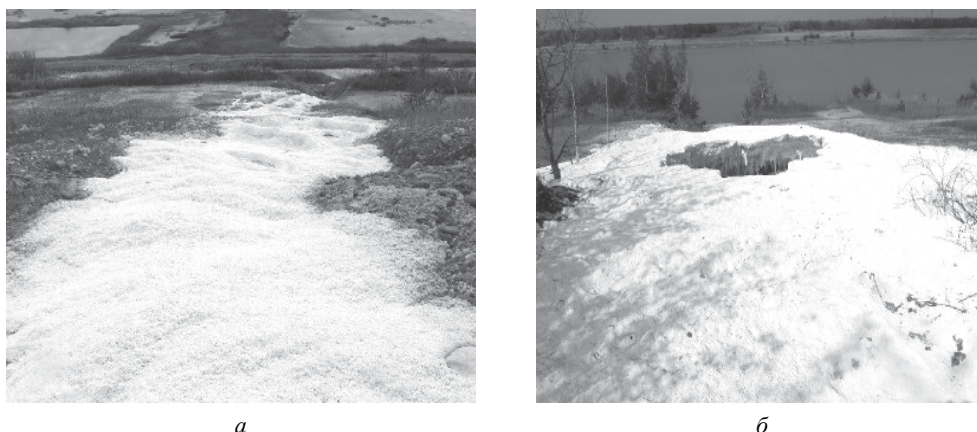


Рис. 7. Мірабіліт-тенардитові агрегати на відкосах хвостосховища № 1 (Калуш) у вигляді суцільного потоку мікрогребель (а) та термокарстованого потоку, у товщі якого наявна печера з натічними агрегатами (б).

Зимовий період – період масової кристалізації мірабіліту. Внаслідок рівномірного витікання вторинних розсолів, що містять сульфат-іони та йони натрію, та їхнього швидкого переохолодження ($< 4-5$ °C) відбувається масова кристалізація мірабіліту [16]. Спостереження засвідчують, що в разі зниження температури до значень, коли з переохолодженого розсолу починається кристалізація мірабіліту, зародки кристалів з'являються не миттєво й не одночасно в усьому об'ємі, а випадають послідовно, тому перегороджують шлях флюїду, що надходить. Унаслідок цього формується система з гребель напівсферичної форми з висотою уступу до 0,50–0,75 м та з ідеально горизонтальним гребенем у місцях переливів верхнього б'єфа (рис. 8).

Кристалізація відбувається в зоні первинного поверхневого переохолодження на відстані до 5 м від ділянки виходу розсолу на денну поверхню. Кінетику процесу кристалізації мірабіліту в зимовий період описують двома величинами: швидкістю утворення центрів кристалізації в одиниці об'єму за одиницю часу, яка прямо пропорційна до переохолодження вторинного розсолу, та лінійною швидкістю росту кристала, що дорівнює швидкості переміщення грані кристала, яка росте, по нормалі до цієї грані, та обернено пропорційна до переохолодження вторинного розсолу.

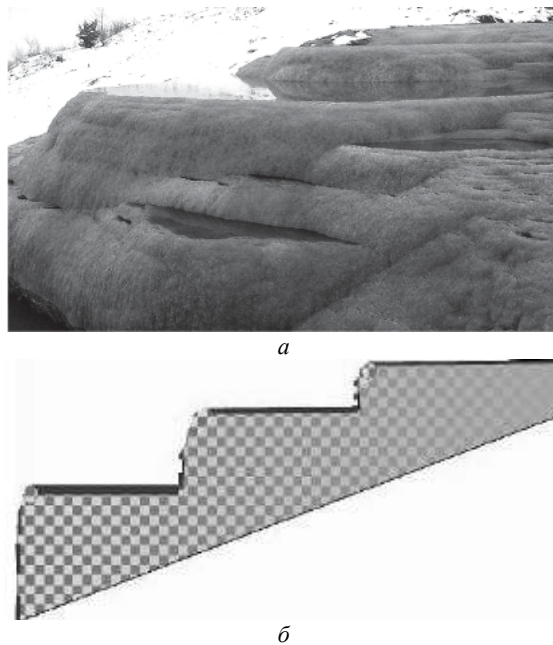


Рис. 8. Система гребель напівсферичної форми з висотою уступів до 0,50–0,75 м у місцях переливів з верхнього б'єфа у нижній (а) та схема в профільному розрізі мірабілітового тіла (б).

Масова кристалізація мірабіліту обмежена тим, що це екзотермічний процес, тобто під час осадження кристалів температура мінералоутворювального середовища підвищується, як наслідок – блокується різке охолодження, навіть за особливо низької температури атмосферного повітря.

Результати метеорологічних спостережень у м. Калуш за 2012 р. засвідчили, що у зимовий період – з грудня по лютий – температура лише тричі досягла позначки 9 °С, а в нічні періоди протягом 14 днів опускалась нижче –20 °С (рис. 9).

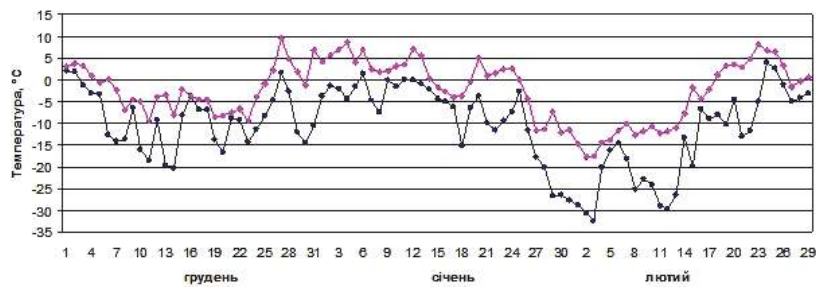


Рис. 9. Варіації максимальної (верхня лінія) та мінімальної (нижня лінія) добової температури у м. Калуш з грудня по лютий (зимовий період масової кристалізації мірабіліту) [17].

З наведених даних бачимо, що в зимовий період у зоні техногенезу калійних родовищ Передкарпаття варіації максимальних та мінімальних значень добової температури практично постійно сприяють процесам осадження мірабіліту з переохолоджених вторинних розсолів.

Весняно-літній період – період термокарстових явищ, розчинення і плавлення мірабіліту з дегідратацією у тенардит. У весняно-літній період температура підвищується ($> 9\text{ }^{\circ}\text{C}$). Потік з поверхні тіла відкладів зміщується в його нижні частини. З підвищенням температури поверхня мірабілітових відкладів зазнає дегідратації та перетворюється на суцільну тенардитову кірку потужністю до 20–30 см. Унаслідок інфільтрації вторинної ропи з $T > 9\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом світлового дня відбуваються процеси розчинення та плавлення мірабіліту у власній кристалізаційній воді та утворення порожнини вздовж тіла відкладів. У цьому разі можливий “самозахист” новоутворених узимку мірабілітових відкладів від повного руйнування влітку за трьома захисними механізмами: 1) так званий об’ємний ефект, коли відбувається ущільнення й цементация тенардитової кірки під час дегідратації мірабіліту; 2) завдяки високому значенню альbedo (~ 90 %) сніжно-білого забарвлення кірки тенардиту. Сніжно-білий колір тенардитових агрегатів є природним протектором від розчинення мінеральних новоутворень сульфату натрію влітку [14]; 3) завдяки тому, що дегідратація мірабіліту є ендотермічним процесом, і під час її перебігу відбувається поглинання енергії (тепла), а це, відповідно, зумовлює зниження температури надмірно перегрітого повітря влітку, що сприяє збереженню нестійких на денній поверхні описуваних утворень. Ці процеси суттєво посилюються під час значних опадів та можуть приводити до утворення тонких субвертикальних каналів від денної поверхні до термокарстової печери (рис. 10).

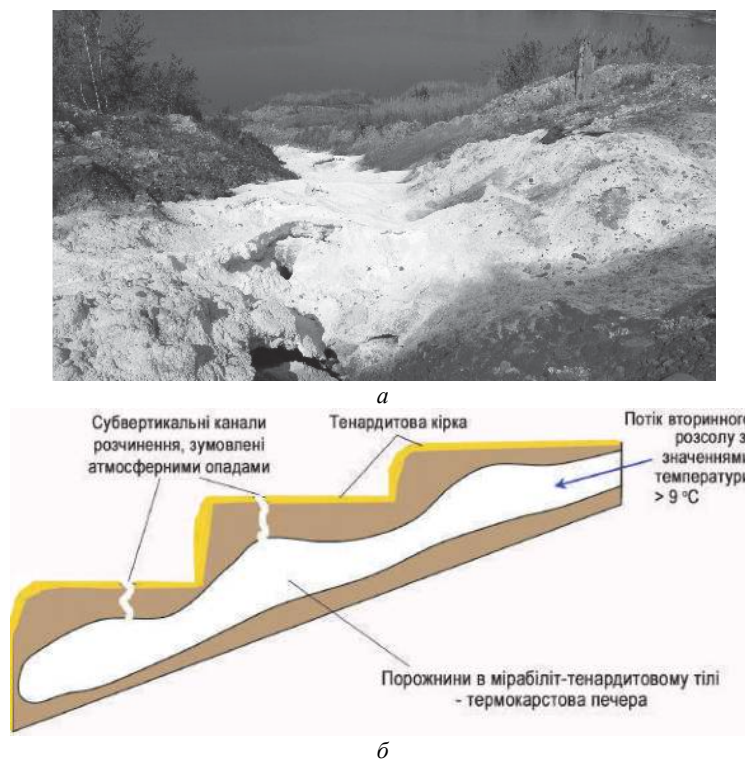


Рис. 10. Загальний вигляд (а) та онтогенічна модель формування термокарстових печер у мірабіліт-тенардитових відкладах із вторинних розсолів у весняно-літній період (б).

Дані метеорологічних спостережень у м. Калуш за 2012 р. засвідчують, що в другій половині весняно-літнього періоду – з травня до першої половини липня – температурні умови вкрай сприятливі для процесів дегідратації мірабіліту у тенардит, їхнього розчинення і термокарстування. У цей час зафіксовано 10 днів, коли температура перевищувала 30 °С, та 51 ніч, коли температура була нижче 10 °С (рис. 11).

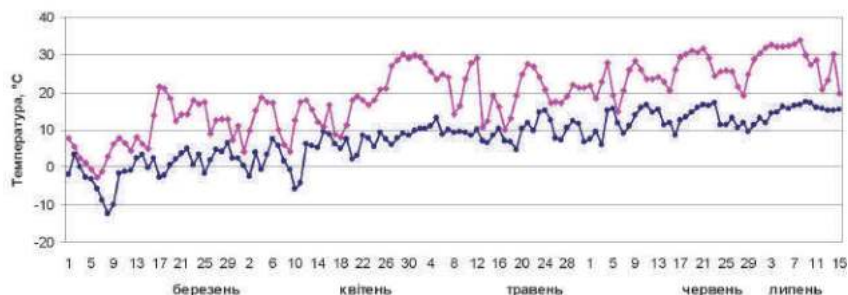


Рис. 11. Варіації максимальних (верхня лінія) та мінімальних (нижня лінія) значень добової температури в м. Калуш з березня до середини липня [17].

Літньо-осінній період – загасання термокарстових явищ у разі зниження температури, гідратації тенардиту й перекристалізації мірабіліту з утворенням натічних агрегатів. Дощова вода, потрапивши на поверхню мірабіліт-тенардитового тіла, перетворюється в насичений сульфатно-натрієвий розсіл, з якого за умов осіннього зниження температури, особливо в нічний час, відбувається кристалізація мірабіліту: у вигляді дрібнозернистих агрегатів у поровому просторі мірабіліт-тенардитових відкладів та натічних агрегатів у термокарстовій печері.

Збереженню натічних агрегатів у періоди підвищення температури повітря сприяє ендотермічний ефект у разі дегідратації мірабіліту, коли з прилеглого простору поглинається тепло і знижується температура. Завдяки цьому в печерах термокарстового походження за локального підвищення температури в літньо-осінній період підтримуються сприятливі умови для формування сталактитів, сталагмітів і колон. В останньому випадку насичений сульфатно-натрієвий розчин, опинившись на стелі порожнини (термокарстової печери), або падає під дією сили тяжіння у вигляді крапель на її дно, або під дією сил поверхневого натягу затримується на стелині. Якщо крапельне зрошення донної частини порожнини за умов випаровування приводить до росту сталагмітів, то затримка краплин сульфатно-натрієвого розсолу на стелині зумовлює ріст сталактитів, а в разі поєднання цих процесів сприяє формуванню колон відповідно до розробленої нами онтогенічної моделі агрегатного облямування термокарстових печер у мірабіліт-тенардитових відкладах із вторинних розсолів (рис. 12).

Під час інфільтрації крізь мірабіліт-тенардитові відклади атмосферні опади радикально змінюють свій хімічний склад: прісна, придатна для пиття вода з поверхні знесолених відкладів перетворюється після стікання до підніжжя дамби у насичений розсіл (див. таблицю).

Результати метеорологічних спостережень у м. Калуш за 2012 р. засвідчують, що у другій половині літньо-осіннього періоду – з середини вересня до кінця листопада – температурні умови вкрай сприятливі для росту натічних агрегатів у термокарстових печерах. У цей час зафіксовано 50 ночей, коли температура опускалась нижче 5 °С, та 35 днів, коли температура була вище 15 °С (рис. 13).

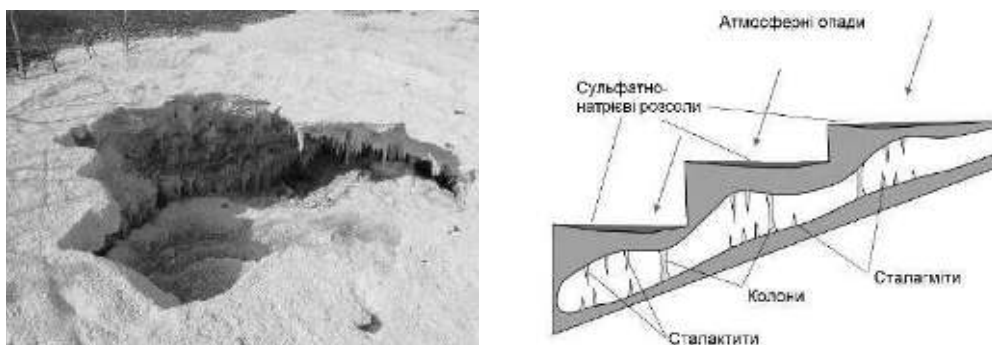


Рис. 12. Онтогенічна модель агрегатного облямування термокарстових печер у мірабіліт-тенардитових відкладах з вторинних розсолів калійних родовищ (літньо-осінній період).

Характеристика хімічного складу вод і вторинних розсолів до входу в термокарстову печеру на поверхні мірабіліт-тенардитового тіла, на стеліні сталактитів та біля підніжжя відвалу

| Тип води | рН | Концентрація йонів, г/дм ³ | | | | | | | Загальна мінералізація, г/дм ³ |
|---|------|---------------------------------------|------------------|-----------------|----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|---|
| | | Катіони | | | | Аніони | | | |
| | | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | HCO ₃ ⁻ | |
| З поверхні знесолених відкладів хвостосховища | 7,10 | 0,092 | 0,009 | 0,098 | 0,064 | 0,180 | 0,156 | 0,151 | 0,741 |
| З поверхні мірабіліт-тенардитового тіла | 6,65 | 0,233 | 0,136 | 0,540 | 0,232 | 1,163 | 1,610 | 0,132 | 4,046 |
| Зі стеліні термокарстової печери | 8,05 | – | 6,700 | 52,500 | 14,500 | 68,800 | 46,880 | – | 189,380 |
| Вторинна ропка біля підніжжя дамб хвостосховища № 1 | 6,50 | – | 23,300 | 76,500 | 22,800 | 126,500 | 81,800 | – | 330,900 |

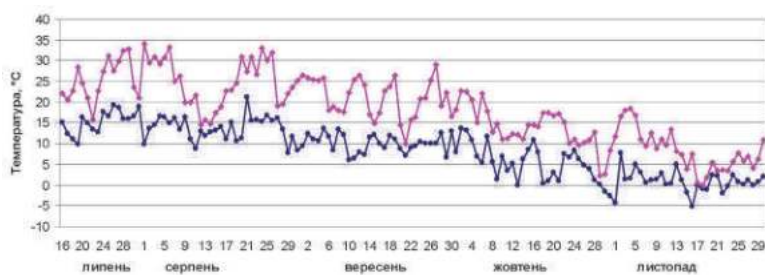


Рис. 13. Варіації максимальних (верхня лінія) та мінімальних (нижня лінія) значень добової температури у м. Калуш з середини липня до листопада [17].

Мінеральні натічні утворення термокарстових печер представлені сталактитами різних морфологічних типів, сталагмітами, колонами і сталактит-сталагмітовими корами (рис. 14).

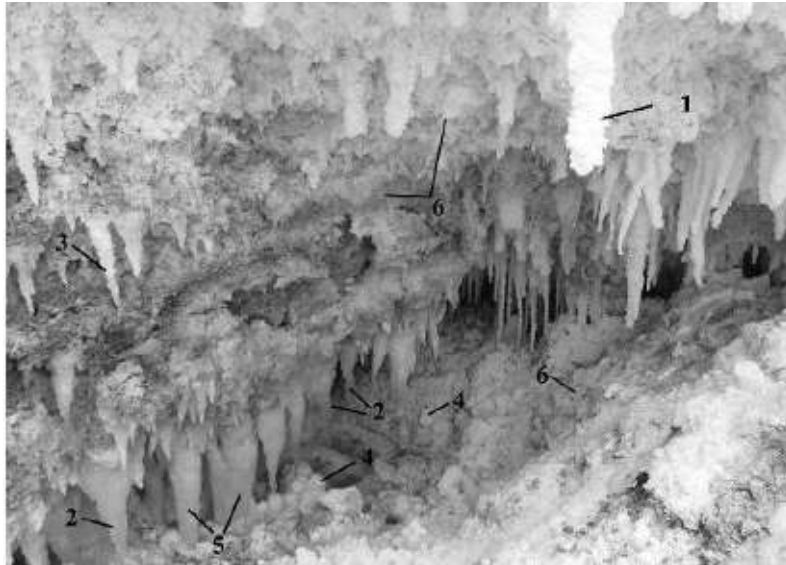


Рис. 14. Натічні агрегати у термокарстовій печері мірабіліт-тенардитових відкладів на відкосах дамби хвостосховища № 1 (Калуш):

1 – стовпчасті сталактити сніжно-білого кольору; 2 – сталактити конусоподібної форми від білого до жовтувато-коричневого кольору; 3 – морквopodobні сталактити сніжно-білого кольору; 4 – сталагміти; 5 – колони; 6 – сталактит-сталагмітові кори.

Сталактити трапляються дуже часто в усіх досліджених термокарстових печерах, бувають найрізноманітнішої форми: стовпчасті, конусо-, морквopodobні, тонкі бурульки. Ріст сталактитів триває доти, доки в термокарстову порожнину надходить розсіл, що містить сульфат натрію, і є достатнім переохолодження нижче 5 °С. Коли мінералізована вода перестає потрапляти в печеру та її хімічний склад чи температурні умови не сприяють кристалізації мірабіліту, то ріст сталактитів припиняється.

Найбільшого розміру сталактити досягають на ділянках потужної багат шарової стеліни, крізь яку можуть фільтруватись атмосферні опади. У цьому випадку краплина дощу під час проходження багат шарового лабіринту насичується без критичного порушення стійкості стеліни. Відтак розчинений сульфат натрію за сприятливих температурних умов кристалізується у вигляді мірабілітових сталактитів. Однозначним доказом цього є водяно-прозорий вигляд сталактитів (рис. 15). Діаметр біля основи мірабілітових сталактитів досягає 10 см, а їхня довжина – 20–30 см (рис. 16).

Зі зниженням відносної вологості у термокарстових печерах забарвлення сталактитів еволюціонує від водяно-прозорого й молочно-білого до сніжно-білого, що, своєю чергою, пов'язане із процесами дегідратації мірабіліту та утворенням тенардитової кірки (рис. 17).

Сталагміти в термокарстових печерах розвинуті не так яскраво, як сталактити; вони ростуть з крапель розсолу, які стікають з покрівлі, за сприятливих температурних умов.



Рис. 15. Водяно-прозорі мірабілітові сталактити.

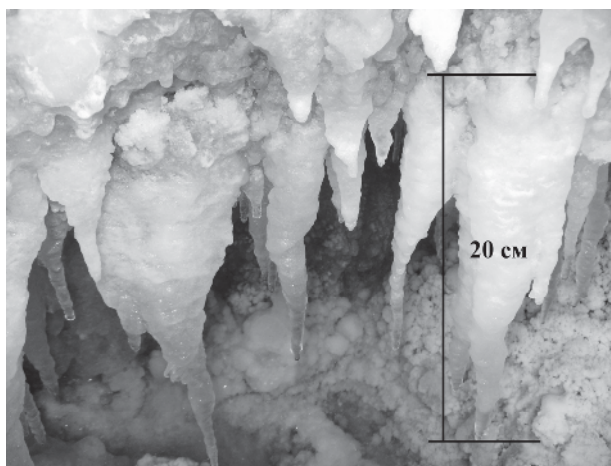


Рис. 16. Водяно-прозорі та молочно-білі мірабілітові сталактити.

Провідним генетичним чинником утворення сталагмітів є ефект нерозбризування крапель, що падають. Важливе значення мають також висота стелі і швидкість падіння краплі. Падаючи з невеликої висоти, краплі утворюють стовпчасті сталагміти. У разі падіння з більшої висоти енергія крапель виробляє центральні канали. У цьому випадку ефект розбризування частини крапель і осідання завислих частинок з бризок на поверхні сталагміта збільшує його діаметр і висоту. Розмір сталагмітів невеликий: висота – 8–10 см, максимальний діаметр – 5–7 см. Форма в розрізі епсоїдальна (рис. 18). Іноді сталактити з'єднані зі сталагмітами і разом утворюють колони (рис. 19).

Колони відіграють важливу роль у збереженні термокарстових порожнин у мірабіліт-тенардитовому тілі. Завдяки з'єднанню між собою сталактитам і сталагмітам колони в порожнинах міцно підпирають стелю, не даючи змоги провалюватись, та зберігають первинну форму, надаючи вигляду печери. Розмір колон різноманітний: висота досягає 32–35 см за діаметра 10–12 см.

Сталактит-сталагмітові кори трапляються дуже часто на стінках, підшві та покрівлі порожнин. Інколи вони на 80–90 % покривають усі стінки порожнин. Потужність їх досягає 15–20 см (див. рис. 14).

Отже, комплексними дослідженнями мірабіліт-тенардитових відкладів з вторинних розсолів солевідвалів і хвостосховищ Стебницького та Калуш-Голинського родовищ калійних солей виявлено унікальні післяседиментаційні зміни у їхній структурі, які призвели до карстування під впливом температурних змін середовища мінералоутворення (термокарсту); ці зміни марковані розмаїтими онтогенічними різновидами натічних мінеральних агрегатів.

Розроблено цілісну онтогенічну модель мірабіліт-тенардитових мінеральних агрегатів, визначено закономірності їхнього зародження, росту, перекристалізації, плавлення та розчинення.

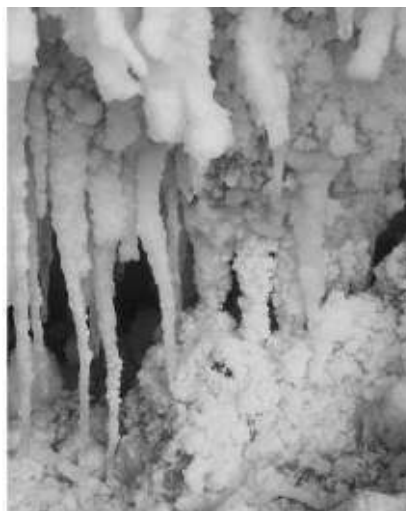


Рис. 17. Сніжно-білі мірабілітові сталактити з тенардитовою кіркою у “сухих” термокарстових печерах.

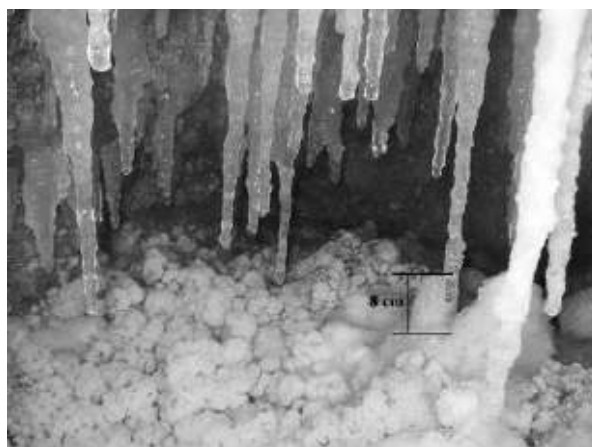


Рис. 18. Сталагміти на дні термокарстової печери.

Виконані онтогенічні дослідження дали змогу виявити нові закономірності зародження, росту й перекристалізації мірабіліту взимку та його плавлення, дегідратацію й розчинення з трансформацією в тенардит у весняно-літній та літньо-осінній періоди.

Зимовий період – час масової кристалізації мірабіліту в зоні первинного поверхневого переохолодження на відстані до 5 м від ділянки виходу розсолу на денну поверхню. Кінетику процесу кристалізації мірабіліту взимку описують двома величинами: швидкістю утворення центрів кристалізації в одиниці об'єму за одиницю часу, яка прямо пропорційна до переохолодження вторинного розсолу, та лінійною швидкістю росту кристала, яка дорівнює швидкості переміщення грані кристала, що росте, по нормалі до цієї грані та обернено пропорційна до переохолодження вторинного розсолу.



Рис. 19. Колони у термокарстовій печері.

Масова кристалізація мірабіліту обмежена тим, що це екзотермічний процес: під час осадження кристалів температура мінералоутворювального середовища підвищується, і, як наслідок, блокується різке охолодження, навіть за особливо низької температури атмосферного повітря.

Весняно-літній період – це період термокарстових явищ, розчинення та плавлення мірабіліту з дегідратацією у тенардит. Новоутворені взимку мірабілітові відклади захищені від повного руйнування влітку такими трьома механізмами: 1) так званий об'ємний ефект, коли відбувається ущільнення й цементация тенардитової кірки під час дегідратації мірабіліту; 2) високе значенню альbedo (близько 90 %) сніжно-білого забарвлення кірки тенардиту, а сніжно-білий колір є природним протектором від розчинення мінеральних новоутворень сульфату натрію влітку; 3) дегідратація мірабіліту є ендотермічним процесом, що зумовлює зниження температури надмірно перегрітого повітря влітку, а це сприяє збереженню нестійких на денній поверхні утворень.

Літньо-осінній період – це час загасання термокарстових явищ за зниження температури, гідратації тенардиту й перекристалізації мірабіліту з утворенням натічних агрегатів, які представлені сталактитами різних морфологічних типів, сталагмітами й колонами. Наявні також сталактит-сталагмітові кори, які забезпечують агрегатне облямування досліджених печер. Такі натічні агрегати є вагомими мінералогічними доказами термокарстової природи описуваних утворень.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Боднар Г. В. Стан екологічної ситуації на Калуш-Голинському родовищі на стадії ліквідації / Г. В. Боднар // Екологія і ресурси. – 2007. – Вип. 17. – С. 42–46.
2. Григорьев Д. П. Онтогенія мінералів / Д. П. Григорьев, А. Г. Жабин. – М., 1975. – 320 с.
3. Дяків В. Модель вилуговування, закарстовування та самоізоляції легкорозчинних солей з приповерхневих соляно-глинистих відкладів хвостосховищ і солевідвалів калійних родовищ Передкарпаття / В. Дяків, Х. Цар // Мінерал. зб. – 2010. – № 60, вип. 2. – С. 136–147.
4. Дяків В. Онтогенічні особливості мінеральних новоутворень мірабіліту з вторинної ропи та динаміка самоізоляції хвостосховищ і солевідвалів калійних родовищ Передкарпаття / В. Дяків, Х. Цар // Стан і перспективи сучасної геологічної освіти та науки : наук. конф. до 65-річчя геол. ф-ту ЛНУ імені Івана Франка : тези доп. – Львів, 2010. – С. 72–73.
5. Коган Б. С. Теплоаккумулирующие составы на основе сульфата натрия / Б. С. Коган, К. В. Ткачев, В. М. Шамриков // Сб. трудов ФГУП “УНИХИМ с ОЗ”. – 2005. – № 72. – С. 83–89.
6. Лазаренко Є. К. Курс мінералогії / Є. К. Лазаренко. – К. : Вища школа, 1970. – 599 с.
7. Рудько Г. І. Техногенно-екологічна безпека солевидобувних гірничопромислових комплексів Передкарпаття / Г. І. Рудько, Л. Є. Шкіца // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2001. – № 5–6. – С. 68–71.
8. Техногенна ситуація в районі Калуського промислового вузла / Є. І. Крижанівський, Е. Д. Кузьменко, М. В. Палійчук, Б. Т. Бараненко // Наук. вісн. Ів.-Франків. нац. техн. ун-ту нафти та газу. – 2008. – № 2. – С. 3–9.
9. Цар Х. Джерела засолення поверхневих і ґрунтових вод в зоні впливу калійних родовищ Передкарпаття та мінералогічні індикатори їх локалізації / Х. Цар // Захист навколишнього середовища. Збалансоване природокористування : 3 міжнар. наук.-практ. конф. : матеріали. – Львів, 2010. – С. 44–48.
10. Цар Х. Мінеральні новоутворення мірабіліту як індикатори локалізації джерел засолення природних вод в зонах впливу калійних родовищ Передкарпаття / Х. Цар, В. Дяків // Ресурси природних вод Карпатського регіону : 9 міжнар. наук.-практ. конф. : матеріали. – Львів, 2010. – С. 101–105.
11. Цар Х. М. Закономірності поширення, гідрохімічні та мінералогічні індикатори засолення природних вод в зоні впливу калійних родовищ Передкарпаття / Х. М. Цар, І. І. Кицмур, В. О. Дяків // Ресурси природних вод Карпатського регіону : 10 міжнар. наук.-практ. конф. : матеріали. – Львів, 2011. – С. 119–123.
12. Flatt R. J. Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated / R. J. Flatt // J. Cryst. Growth. – 2002. – Vol. 242. – P. 435–454.
13. Garrett D. E. Sodium Sulfate: Handbook of Deposits, Processing, Properties, and Use / D. E. Garrett. – San Diego; London : Academic Press, 2001. – 366 p.
14. Orti F. Sodium sulphate deposits of Neogene age the Kirmir Formation, Beypazari Basin, Turkey / F. Orti, I. Gundogan, C. Helvacı // Sediment. Geol. – 2002. – Vol. 146. – P. 305–332.

15. Rodriguez-Navarro C. How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials / C. Rodriguez-Navarro, E. Doehne, E. Sebastian // Cement and Concrete Research. – 2000. – Vol. 30. – P. 1527–1534.
16. Tanji K. K. Salt deposits in evaporation ponds: an environmental hazard / K. K. Tanji, C. G. H. Ong, R. A. Dahlgren // California Agriculture. – 1992. – Vol. 46, N 6. – P. 18–21.
17. Інтернет-джерело. Режим доступу: <http://www.rp5.ua> – Дата перегляду: 10.02.2014.

*Стаття: надійшла до редакції 22.08.2014
прийнята до друку 24.09.2014*

**ONTOGENETIC MODEL OF THERMAL-KARST CAVES
FORMATION AND THEIR AGGREGATE FRAMING
IN MIRABILITE-THENARDITE DEPOSITS FROM
SECONDARY BRINES OF PRECARPATHIANS POTASH DEPOSITS**

V. Dyakiv, I. Kytsmur, O. Matkovskyi

*Ivan Franko National University of Lviv,
4, Hrushevskiy St., 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: dyakivw@yahoo.com*

The complex investigations of mirabilite-thenardite deposits from secondary brines of the salt dumps and tailings of Stebnytske and Kalush-Golynske potash deposits (Precarpathians) have been accomplished. Unique postsedimentary changes in their structure have been discovered, which led to the karst phenomena under the influence of mineral-formation environment temperature changes (thermocarst). They are marked by the different ontogenetic variations of sinter mineral aggregates. Holistic ontogenetic model of mirabilite-thenardite mineral aggregates has been developed, and patterns of their origin, growth, recrystallization, melting and dissolution have been defined.

Key words: mirabilite, thenardite, thermocarst, secondary brines, sinter mineral aggregates, ontogenetic model, potash deposit, Precarpathians.

**ОНТОГЕНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ
ТЕРМОКАРСТОВЫХ ПЕЩЕР И ИХ АГРЕГАТНОГО
ОБРАМЛЕНИЯ В МИРАБИЛИТ-ТЕНАРДИТОВЫХ
ОТЛОЖЕНИЯХ ИЗ ВТОРИЧНЫХ РАССОЛОВ
КАЛИЙНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРЕДКАРПАТЬЯ**

В. Дяків, І. Кицмур, О. Матковський

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Грушевского, 4, 79005 г. Львов, Украина
E-mail: dyakivw@yahoo.com*

Выполнено комплексные исследования мирабилит-тенардитовых отложений из вторичных рассолов солеотвалов и хвостохранилищ Стебникского и Калуш-Гольинского месторождений калийных солей (Предкарпатье). Обнаружено уникальные постседиментационные изменения в их структуре, которые привели к карстовым явлениям под влиянием температурных изменений среды минералообразования (термокарст). Их маркируют различные онтогенические разновидности натечных минеральных агрегатов. Разработано целостную онтогеническую модель мирабилит-тенардитовых минеральных агрегатов, определено закономерности их зарождения, роста, перекристаллизации, плавления и растворения.

Ключевые слова: мирабилит, тенардит, термокарст, вторичные рассолы, натечные минеральные агрегаты, онтогеническая модель, месторождение калийных солей, Предкарпатье.

ХРОНІКА

ВОСЬМІ НАУКОВІ ЧИТАННЯ ІМЕНІ АКАДЕМІКА ЄВГЕНА ЛАЗАРЕНКА “МІНЕРАЛОГІЯ: СЬОГОДЕННЯ І МАЙБУТТЯ” (ПРИСВЯЧЕНО 150-РІЧЧЮ ЗАСНУВАННЯ КАФЕДРИ МІНЕРАЛОГІЇ У ЛЬВІВСЬКОМУ УНІВЕРСИТЕТІ)

О. Матковський, І. Мисяк, Є. Сливко

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Грушевського, 4, 79005 м. Львів, Україна
E-mail: emslivko@i.ua*

З одинадцятого по чотирнадцяте вересня 2014 р. на базі спортивно-оздоровчого табору “Карпати” Львівського національного університету імені Івана Франка (с. Чинадієве Закарпатської обл.) відбулися чергові, уже восьмі наукові читання імені академіка Євгена Лазаренка на тему “Мінералогія: сьогодення і майбуття”, присвячені 150-річчю заснування кафедри мінералогії у Львівському університеті. Організатори читань – Львівський національний університет імені Івана Франка, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Українське мінералогічне товариство, Наукове товариство імені Шевченка.

У роботі читань узяли участь понад 60 представників з різних вищих навчальних закладів та наукових установ: Львівського, Київського, Одеського національних університетів; інститутів НАН України – Геології і геохімії горючих копалин (Львів), Геологічних наук (Київ), Геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М. П. Семененка (Київ), Геотехнічної механіки імені М. С. Полякова (Дніпропетровськ); приватного вищого навчального закладу “Інститут Тутковського” (Київ). Серед учасників наукового форуму – 12 докторів і 21 кандидат наук, багато молоді, у тім числі аспіранти і студенти.

Попередньо було передбачено таку тематику наукових читань: 1) історія і шляхи розвитку мінералогії в Україні; 2) сьогодення мінералогії та її перспективи в майбутньому; 3) мінерали-індикатори геологічних процесів; 4) мінералогічні музеї, їхня роль у навчальному процесі та наукових дослідженнях. Одне з засідань було присвячене 180-річчю заснування кафедри мінералогії і геогнозії у Київському університеті.

Програма наукових читань передбачала 37 усних і 47 стендових доповідей. На чотирьох засіданнях конференції заслухано 28 усних та продемонстровано 17 стендових доповідей.

Вступним словом читання відкрив та привітав її учасників заступник голови оргкомітету, декан геологічного факультету проф. *М. Павлунь*.

Першу доповідь – “Кафедрі мінералогії Львівського національного університету імені Івана Франка 150 років” – виголосив професор кафедри *О. Матковський* (співавтор *Л. Скакун*, ЛНУ імені Івана Франка). Доповідач стисло висвітлив історію кафедри з часу її заснування у 1864 р. Серед найважливіших її здобутків названо такі: широкомасштабна підготовка фахівців-геологів різного профілю, передусім мінералогів, мінералогічних кристалографів і геохіміків; розробка і видання навчально-методичної літератури (підручників, навчальних посібників, методичних розробок тощо); підготовка кадрів через аспірантуру і різнопрофільна науково-дослідна робота мінералогічного, кристалографічного, кристалохімічного та геохімічного спрямування; організація і публікація першого в Україні профільного наукового видання “Мінералогічний збірник”; участь у розширенні Мінералогічного музею й набутті ним самостійного статусу; організація та участь у проведенні періодичних наукових форумів різного рівня.



Учасники наукових читань по дорозі в Карпати.

Зліва направо: І. Наумко, І. Мисяк, О. Матковський, Є. Сливко, П. Білоніжка.



Відпочинок учасників наукових читань по дорозі в Чинадієве.

Зліва направо: П. Білоніжка, О. Матковський, І. Мисяк, Є. Сливко, І. Наумко.



Учасники VIII наукових читань імені академіка Євгена Лазаренка. Фото І. Зінчука.

З доповіддю “Кристаломорфологічні та фізичні дослідження природних діамантів у Львівському університеті (до 85-річчя від народження професора З. Бартошинського)” виступив *С. Бекеша* (ЛНУ імені Івана Франка), який зазначив, що важливий напрям мінералогічної школи Є. Лазаренка – дослідження природних діамантів – започаткований З. Бартошинським, якому належить їхнє всебічне вивчення. Учений з’ясував, що морфологічний спектр кристалів діамантів у кімберлітах відображає парастеричну асоціацію як одну з типоморфних особливостей мінералу, що сприяє розшукам нових джерел діамантів, допомагає з’ясувати ступінь продуктивності корінних тіл та визначити якість діамантової сировини.

У доповіді “Генезис лангбейніту Передкарпаття (за даними експериментальних досліджень)” *П. Білоніжка* (ЛНУ імені Івана Франка) навів докази про післяседиментаційне походження мінералу в покладах калійно-магнієвих солей Передкарпаття. На підставі експериментальних досліджень визначено, що лангбейніт сформувався внаслідок післяседиментаційних перетворень каїніту, шеніту й леоніту за умов підвищення температури й тиску.

Цікавою була доповідь “Експериментальний освітній проект ВГО Спілка геологів України та Інституту Тутковського “Надра земні, надра духовні”” *Г. Лівенцевої* (ПВНЗ “Інститут Тутковського”, співавтор *М. Крочак*, КНУ імені Т. Шевченка). Автори зазначили про важливість і необхідність упровадження геологічних дисциплін у загальноосвітніх закладах, що сприятиме формуванню геологічного світогляду молоді та піднесенню престижу геологічної науки в Україні. Для цього проектом передбачено: видання науково-популярних книжок для молоді; проведення дитячих наукових конференцій та публікація видань, присвячених видатним українським ученим-геологам, ор-

ганізація геологічних лекторіїв, вікторин, олімпіад школярів та екскурсій на геологічні підприємства й музеї; організація семінарів для вчителів та введення експериментального навчального курсу для учнів середньої школи “Надра землі (основи геології)”.



У залі засідань конференції. Фото І. Зінчука.



Презентація книги “Мінерали Українських Карпат. Процеси мінералоутворення”.
Фото І. Зінчука.

Доповідь “Особливості мінерального складу та походження карбонатитів Сілінярві (Фінляндія)” виголосив *В. Гулій* (співавт. *В. Степанов, Н. Білик*, ЛНУ імені Івана Франка). Автори дослідили хімічний склад флогопіту, карбонатів та апатиту родовища Сілінярві і зазначили, що це родовище можна трактувати як структурний і речовинний еталон лінійних докембрійських карбонатитів.

О. Гречановська (співавт. *В. Іваницький, О. Брик, Е. Польшин, Ю. Галабурда*, ІГМР імені М. П. Семененка НАН України) виступила з доповіддю “Радіаційно окиснене залізо в структурі турмаліну та його термічна стійкість” Доповідь присвячена впливу гамма-випромінювання на структуру і термічну стійкість турмаліну (на прикладі шерлу з Соркінського пегматитового поля Східного Приазов’я). Автори визначили залежність

концентрації тривалентного заліза і параметрів елементарної комірки в структурі опроміненого турмаліну від температури його нагрівання, що має важливе значення в діагностуванні радіаційної природи йонів тривалентного заліза у структурі мінералу.



Доц. С. Бекеша відповідає на запитання проф. В. Павлишина. Фото І. Зінчука.



З доповіддю “Мінералогія України в контексті мінералогії Світу” виступає доктор геол. наук Г. Кульчицька. Фото І. Зінчука.

На завершення першого засідання проф. О. Матковський презентував монографію “Мінерали Українських Карпат. Процеси мінералоутворення” – останню, п’яту книгу із циклу “Мінерали Українських Карпат”, у якій уперше узагальнено особливості процесів мінералоутворення в геологічних комплексах регіону – магматичного, гідротермально-метасоматичного, осадового, метаморфічного, гіпергенного, космогенного та сучасного.

Друге засідання розпочалося з доповіді Г. Кульчицької (ІГМР імені М. П. Семененка НАН України, співавтор В. Павлишин, КНУ імені Т. Шевченка) “Мінералогія України в контексті мінералогії Світу”. Доповідач акцентувала увагу на внеску різних країн щодо знахідок нових мінералів, затверджених Комісією з нових мінералів, номенклатури і

класифікації. За даними Комісії, на території України відкрито 12 нових мінералів, що значно менше, ніж на територіях західних сусідів і навіть багатьох республік колишнього СРСР. Відставання України зумовлене відсутністю належного аналітичного обладнання. Хоча навіть за таких умов вітчизняні мінералоги швидкими темпами поповнюють базу даних мінералів України.



Учасники VIII наукових читань імені академіка Євгена Лазаренка.
Зліва направо: С. Кривдік, Д. Возняк, В. Павлишин. Фото О. Чепіжка.



Учасники VIII наукових читань імені академіка Євгена Лазаренка.
Зліва направо: О. Гречановський, В. Кадурін, В. Моргун, О. Чепіжка.

С. Кривдік у доповіді “Zn-Mn-тренд еволюції фемічних мінералів лужних порід України” (співавт. О. Дубина, Ю. Амашукелі, ІГМР імені М. П. Семененка НАН України; В. Шаригін, ІГМ імені В. С. Соболєва СВ РАН) проаналізував мангановий і цинковий тренди еволюції у фемічних мінералах кімберлітів Кіровоградського району, лужних порід Октябрського масиву, а також дещо підвищений вміст мангану у фемічних мінералах Чернігівського, Малотерсянського, Покрово-Кириївського та Яструбецького

масивів. Зростання інтенсивності Zn-Mn-тренда в еволюції лужних комплексів пояснюють підвищенням лужності в ході диференціації розплавів, зростанням фугітивності кисню та незначним впливом гідротерм.

Усну доповідь (замість стендової) “Геолого-структурні та мінералого-генетичні особливості кальцитових жил у крейдових відкладах південно-західної частини Українських Карпат” виголосила С. Кріль (співавт. І. Бубняк, С. Ціхонь, Ю. Віхоть, ЛНУ імені Івана Франка). Автори досліджували жильні карбонатні утворення з крейдових відкладів Черногірського, Дуклянського, Поркулецького та Рахівського покривів Українських Карпат. За даними аналізу орієнтації систем жил визначено, що мінералоутворення відбувалося протягом декількох етапів.

В. Кадурін (співавтор О. Чепіжко, ОНУ імені І. І. Мечнікова) у доповіді “Акцесорні мінерали і потенційна рудоносність геологічних об’єктів” розповів про застосування методу розрахунку парагенетичних асоціацій різних груп акцесорних мінералів та генерацийного аналізу циркону для з’ясування петрогенетичного процесу й оцінки потенційної рудоносності геологічних об’єктів.



Молоді учасники VIII наукових читань імені академіка Євгена Лазаренка.

Зліва направо: І. Кицмур, Г. Занкович, М. Зубик, Н. Нестерович, Т. Бринський, О. Кохан.

Фото І. Зінчука.

Л. Маметова (ІГМ імені М. С. Полякова НАН України) виступила з доповіддю “Кварц як індикатор тектонічних процесів”, у якій навела результати досліджень пластичних мікродформацій кварцу з кам’яновугільних пісковиків Донбасу. Визначені типи деформацій структури кварцу відтворюють палеотектонічні процеси району досліджень.

У доповіді “Титан-цирконієва рудоносність Мотронівсько-Аннівського родовища (Середнє Придніпров’я)” С. Василенко (співавт. О. Ремезова, Т. Свівальнева, У. Науменко, О. Яременко, ІГН НАН України) зазначила, що досліджуване родовище є комплексним і перспективним, продемонструвала карти, на яких відображено структурні й літологічні характеристики, морфологію рудних тіл і розподіл рудних мінералів в об’ємі породного масиву.



Учасники наукових читань на геологічній екскурсії в кар'єрі с. Підгірне.



Учасники наукових читань на Верецькому перевалі Карпат на зворотному шляху до Львова.
Зліва направо: І. Наумко, О. Матковський, Є. Сливко, М. Павлунь, П. Білоніжка.

О. Цільмак у доповіді “Фізико-хімічні умови утворення золотовмісного парагенезису на Бобриківському родовищі (Нагольний кряж, Донбас)” (співавтор Л. Скакун, ЛНУ імені І. Франка) навела дані щодо формування мінералів золотовмісної асоціації, яке відбувалось за відновних умов та підвищеної лужності флюїду в середньо-низькотемпературному режимі, що визначено за результатами детальних мікроскопічних досліджень і парагенетичного аналізу.

У доповіді В. Моргуна (ІГМР імені М. П. Семененка НАН України) “Деякі петрографічні та мінералогічні особливості фенітів балки Валі-Тарама (Східне Приазов’я)” йшлося про фенітову природу лужних метасоматитів. За результатами виконаних досліджень з’ясовано, що вони належать до продуктів нерозкритого карбонатитового комплексу.

Третє засідання розпочалося з доповіді М. Павлуна (ЛНУ імені І. Франка) “Музей рудних формацій – важлива наукова і навчально-дидактична складова якісної підготовки фахівців-геологів”. Доповідач розповів про унікальну, мабуть, першу у світі, збірку взірців генотипних штуфів руд різноманітних рудних формацій у музеї, що при кафедрі геології корисних копалин, зазначив про важливість наявності такого музею з науково-методичного і навчально-дидактичного погляду.

С. Кривдік (ІГМР імені М. П. Семененка НАН України; співавтор Є. Шеремет, Є. Седова, Укр НДМІ НАН України) у доповіді “Мінерали-індикатори рудообразовання в редкометальних гранітах Українського щита” довів, що видовий склад рідкісно-металево-рідкісноземельних комплексів щита значно різноманітніший, ніж типових рідкіснометалевих комплексів гранітів. За набором акцесорних мінералів можна прогнозувати зв’язок рідкіснометалево-рідкісноземельного зруденіння з масивами інтрузивних комплексів.

І. Кончаківський (ЛНУ імені І. Франка) виступив з доповіддю “Особливості хлоритів рудопроаяу Баня (Вишківське рудне поле)”. Досліджуваний хлорит за хімічним складом належить до пікнохлориту та частково перехідних різновидів від пікнохлориту до діабантиту і від пікнохлориту до брунсвігіту. У напрямі до зруденіння зафіксовано зменшення вмісту Fe в хлориті, натомість простежено зростання вмісту Si, Al, Mg, Mn, що пов’язано з особливостями складу гідротермальних розчинів.

У доповіді Д. Возняка (співавтор Г. Кульчицька, В. Бельський, ІГМР імені М. П. Семененка НАН України) “Оцінка рідкісноземельної рудоносності Яструбецького цирконієвого рудопроаяу за первинними флюїдними включеннями в кристалах циркону (Український щит)” уперше оцінено рудоносність Яструбецького рудопроаяу за результатами дослідження первинних включень у цирконі Яструбецького й Азовського штоків. Автори дійшли висновку про те, що Яструбецький сієнітовий шток перспективний на виявлення рідкісноземельного зруденіння.

О. Гречановський (співавтор О. Брик, О. Гречановська, ІГМР імені М. П. Семененка НАН України) виголосив доповідь “Модель аморфизації структури циркона по даним комп’ютерного моделювання”. Доповідач продемонстрував результати дослідження накопичення пошкоджень у цирконі залежно від дози автовипромінювання.

Четверте засідання було присвячене 180-річчю заснування кафедри мінералогії і геонозії у Київському університеті імені Тараса Шевченка. На ньому заслухано доповіді, головно, співробітників кафедри мінералогії, геохімії і петрографії університету. Засідання розпочалося доповіддю В. Павлишина “Як і чому виникла перша в Україні кафедра

ра мінералогії”, у якій він розповів про історію заснування Київського університету і пов’язану з нею історію виникнення кафедри мінералогії та геогнозії.

О. Митрохин (співавт. Т. Митрохина, Є. Вишневецька, О. Кірієнко) у доповіді “Хімізм пороодоутворювальних мінералів як індикаторна ознака для геологічного розчленування й кореляції інтрузивно-магматичних утворень Українського щита” на прикладі дослідження польових шпатів, піроксенів, олівіну та Fe-Ті-оксидно-рудних мінералів з Кропив’янської титаноносної інтрузії, Городищенського габро-анортозитового масиву та долеритових дайок Бобринецько-Розанівського поясу довів можливість використання хімізму мінералів під час вирішення задач геологічного розчленування й кореляції.

У доповіді В. Синицина “Хімічний склад амфіболів і піроксенів як індикатор умов утворення лужних натрієвих метасоматитів Українського щита” оцінено умови утворення лужних натрієвих метасоматитів щита за даними хімічного складу амфіболів і піроксенів. З’ясовано, що тиск позитивно корелює з умістом глинозему в піроксені й амфіболі; температура корелює зі значенням співвідношення $Ca/(Ca+Na)$; парціальний тиск кисню позитивно корелює зі значенням співвідношення $Mg/(Mg+Fe^{2+})$ в амфіболах та $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Fe^{2+})$ у піроксенах.

Доповідь “Теригенні акцесорні мінерали осадових утворень як індикатори петротипу та віку кристалічних порід – джерел уламкового матеріалу (досвід застосування рентгенофлуоресцентного аналізу)” виголосив О. В. Андреев (співавт. С. Савенюк, О. Хлонь, О. Бункевич, О. Ільєнко, Т. Яновець, КНУ імені Т. Шевченка; О. О. Андреев, К. Бухарева, ІГМР імені М. П. Семененка НАН України). Доповідач поділився досвідом застосування методу рентгенофлуоресцентного аналізу на прикладі дослідження складу циркону, апатиту й монациту у вирішенні питань визначення петротипу і віку материнських кристалічних порід, а також зазначив, що в ході дослідження осадових товщ можна використовувати й інші акцесорні мінерали, стійкі в зоні гіпергенезу.

А. Омельченко (співавтор О. Митрохин) презентувала доповідь “Піроксени як індикаторні мінерали сублужних базитових дайок східної частини Волинського мегаблока Українського щита”. Автори дослідили хімічний склад піроксенів із дайок другої та третьої вікової групи. Піроксени з дайкових порід другої вікової групи вирізняються гіперстеновим складом, з третьої вікової групи – мають авгітовий склад. Зазначено, що ортопіроксенам гіперстенового ряду притаманні структури розпаду твердих розчинів, відповідно, у клінопіроксенах авгітового складу таких структур нема.

У доповіді Г. Павлова “Геохімічна характеристика біотиту із гранітоїдів Волинського мегаблока Українського щита” (співавт. О. Павлова, КНУ імені Т. Шевченка; Н. Юрченко, ІГМР імені М. П. Семененка НАН України) наведено результати вивчення біотиту з палеопротерозойських гранітоїдів та діоритоїдів Волинського мегаблока Українського щита. Проаналізовані зрізці біотиту відрізняються неоднорідним хімічним складом у межах окремого зерна. Водночас зафіксовано закономірність підвищення вмісту кремнезему зі зниженням вмісту глинозему в біотиті всіх гранітоїдів мегаблока.

Н. Коновал (ІГМР імені М. П. Семененка НАН України) у доповіді “Антипертитовий плагіоклаз із гранітів кіровоградського комплексу” стверджує, що багатьом різновидам кіровоградських гранітоїдів притаманний антипертитовий плагіоклаз. Зафіксовано, що граніти з антипертитовим плагіоклазом мають підвищений вміст титану, який міститься, головню, в ільменіті й біотиті.

З доповіддю “Експериментальне моделювання впливу процесів взаємодії розсолів з осадовими товщами на геохімічні умови зони техногенезу калійних родовищ Передкар-

паття” виступив *І. Кицмур* (співавтор *В. Дяків*, ЛНУ імені І. Франка). Автори методами експериментального моделювання довели, що внаслідок взаємодії розсолів різної концентрації з лесовими суглинками, знесоленими глинами, гравійно-гальковими та гіпсоглинистими відкладами відбувається суттєва зміна їхнього хімічного складу. Насамперед значно зменшується (на 20–25 %) мінералізація розсолів. У них після взаємодії з ґрунтами значно знижується вміст Cl^- , Na^+ , K^+ та менше – Mg^{2+} . Концентрація сульфатів після взаємодії залежить від наявності у складі ґрунтів гіпсу – за його наявності вміст сульфатів у розсолах після взаємодії зростає на 2–3 %, а якщо його нема, то на 1–2 % зменшується. Це має важливе значення для оцінки геоecологічного стану територій, порушених видобутком і переробкою калійних руд.

У позапрограμній доповіді “Чинники техногенної активізації карсту та його пригнічення в межах калійних родовищ Передкарпаття” *В. Дяків* (ЛНУ імені І. Франка) зазначив, що Стебницьке й Калуш-Голинське родовища почали розробляти ще у XIX ст., нині їхнє геологічне середовище суттєво змінене підземними та відкритими гірничодобувними роботами, водопритоками у гірничі виробки та активним розвитком техногенно-активізованого соляного карсту. Дослідженнями з’ясовано, що реальний масштаб порівняно з експериментально визначеними в “ідеальних” умовах є на порядок менший. Однією з причин такого стану є виявлені й описані закономірності техногенної активізації карсту в безнапірному, напірно-безнапірному та напірному режимах і його мінералогічне пригнічення.

Стислий аналіз стендових доповідей зробив *О. Ченіжко*. Він зазначив, що їхня тематика стосувалась різних мінералогічних проблем, а саме: відомостей про застосування сучасного рентгеноспектрального методу в дослідженні хімічного складу мікрокристалів мінералів (*О. Андреев, С. Савенок, О. Бункевич* та ін.), мінералогічних досліджень у відділі літології ІГН НАН України (*М. Ковальчук, Г. Компанець, Л. Фігура* та ін.), парагенезисів прожилково-вкрапленої мінералізації в породах палеозою Львівсько-Волинського кам’яновугільного басейну (*І. Зінчук, І. Наушко, М. Зубик*), парагенезисів цеолітів у рудопроявах самородної міді у трапах Волині (*І. Мисяк, Л. Скакун*), флюїдного режиму формування прожилково-вкрапленої мінералізації в породах заболотівської світи трапів Волині (*І. Наушко, Н. Нестерович, Л. Теленко* та ін.), вуглеводневих флюїдних включень у мінералах нафтогазоносних порід Кросненської зони Українських Карпат (*І. Наушко, Г. Занкович*), твердих природних бітумів як індикаторів вторинних ореолів, утворених під час вуглеводневого метасоматозу (*В. Гулій, Г. Петруняк, І. Побережська*), особливостей взаємодії органічної речовини з глинистими мінералами евапоритових відкладів (*Я. Яремчук, С. Гринів*), типоморфних особливостей золота родовища Балка Золота (*М. Ковальчук, В. Сукач, Н. Гаєва*) та розсипного золота з алювію лівих приток р. Чорний Черемош (*Л. Фігура, М. Ковальчук*), особливостей будови гнізд мармароських “діамантів” у палеогенових відкладах Флішових Карпат (*Х. Свидницька, Л. Скакун*), еволюції рідкіснометалевої мінералізації в гранітах Голованівської шовної зони Українського щита (*Ю. Сушко, Л. Скакун*), кутнагоритової мінералізації у відкладах еоценового віку одеського шельфу Чорного моря (*В. Ревер*), літолого-мінералогічної характеристики волинських верств міоцену Волино-Поділля (*О. Усмінська*), мінералогічних та геохімічних індикаторів умов формування крейдово-палеогенових відкладів Карпато-Чорноморського сегмента океану Тетис (*І. Попп, Г. Гавришків, Ю. Гаєвська* та ін.), ознак вторинного зруденіння у вуглепородних масивах Південно-Західного Донбасу (*Н. Вергельська*).

В обговоренні та дискусії взяли участь Г. Кульчицька, І. Наумко, Д. Возняк, Г. Лівенцева, М. Ковальчук, Г. Павлов, В. Павлишин та О. Матковський. Усі, хто виступав, зазначили про добру організацію наукового форуму, важливість і різноманітність розглянутих проблем, активну участь молоді в їхньому вирішенні.

В останній день наукових читань під керівництвом Л. Скакуна проведено геологічну екскурсію у кар'єри сіл Підгірне та Сільце Іршавського р-ну, де відслонені лавові потоки неогенових андезібазальтів. Учасники мали змогу наочно ознайомитися з морфологією, особливостями внутрішньої будови та мінерального складу лавових потоків і лавової товщі загалом, а також з красою Закарпатського краю.

Під час реєстрації учасникам читань презентовано збірник опублікованих матеріалів під назвою "Мінералогія: сьогодення і майбуття : Матеріали восьмих наукових читань імені академіка Євгена Лазаренка (присвячено 150-річчю заснування кафедри мінералогії у Львівському університеті)" (Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2014. 192 с.). Збірник містить 79 доповідей, у яких висвітлено історію та здобутки кафедри мінералогії Львівського університету, наведено нові дані з мінералогії, кристалохімії, біогеохімії, петрографії, літології, флюїдного режиму (головно за включеннями у мінералах), формування різноманітної мінералізації (самороднометалевої, рідкіснометалевої, неметалевої) у магматичних, гідротермально-метасоматичних, осадових, метаморфічних, гіпергенних і техногенних утвореннях.

АКАДЕМІК МИКОЛА ПЕТРОВИЧ ЩЕРБАК (ДО 90-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ)



Виповнилося 90 років від дня народження Миколи Петровича Щербака – видатного українського вченого зі світовим ім'ям. За 67 років виробничої, наукової, науково-організаційної, педагогічної і громадської діяльності він збагатив науку фундаментальними результатами в галузі стратиграфії, ізотопної геохронології, геохімії, геології та петрології докембрію, став академіком АН УРСР (НАН України), лауреатом Державних премій УРСР та України в галузі науки і техніки, кавалером ордена “Знак пошани”, заслуженим діячем науки і техніки України, доктором геолого-мінералогічних наук, професором. Він багато років очолював Інститут геохімії і фізики мінералів АН УРСР (з 1994 р. – Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України) і редакційну колегію “Мінералогического журнала” (“Мінералогічного журналу”).

Народився М. Щербак 16 вересня 1924 р. в с. Савінка Паласовського р-ну Волгоградської обл. (Росія). Ще з малих років життя привчило його до труднощів – у дев'ятирічному віці його з усією родиною вивезли у Кемеровську обл.

Середню школу Микола закінчив у м. Прокоп'євськ і 1942 р. став студентом Донецького індустріального, пізніше політехнічного інституту (нині – Національний технічний університет), який під час війни евакуювали до цього міста. Після завершення навчання вже в Донецьку (1947) трудова дорога молодого інженера пролягла на виробництво: спочатку у Микитівську геологорозвідувальну партію тресту Артемгеологія, а з 1948 р. продовжилася в Північно-Східному геологічному управлінні Міністерства геології СРСР. Тут, на крайній Півночі, головно, в золоторудних копальнях Колими, Микола Петрович на посадах старшого геолога, а потім начальника кількох геологічних партій працював до 1955 р. Він набув значного практичного досвіду у проведенні польових геологічних досліджень, відкрив низку родовищ корисних копалин, виявив організаторські здібності, набув професійних навичок і практики спілкування, зокрема, з робітниками, переважно з ув'язнених.

Наукову діяльність М. Щербак розпочав, вступивши до аспірантури при Інституті геологічних наук АН УРСР (1955). За наукового керівництва академіка АН УРСР М. Семененка 1959 р. він успішно захистив кандидатську дисертацію на тему “Геологическая структура и минерализация докембрия верховья р. Тетерев”, а 1971 р. – докторську дисертацію “Петрология и геохронология докембрия западной части Украинского щита”.

Стрімкий злет молодого й перспективного вченого у науковому та адміністративному плані розпочався з 1965 р., коли він очолив відділ абсолютного віку і ядерних процесів, який 1969 р. у ході створення Інституту геохімії і фізики мінералів (ІГФМ) АН УРСР було трансформовано у відділ геохімії ізотопів і радіогеохронології. Через два роки М. Щербака призначено заступником директора Інституту з наукової роботи, а ще

через три обрано членом-кореспондентом АН УРСР і академіком-секретарем Відділення геології, геохімії і геофізики АН УРСР. У 1977 р він уже директор ІГФМ АН УРСР, а 1979 р. – академік АН УРСР.

Незважаючи на завантаженість науково-організаційною роботою на посаді директора, Микола Петрович продовжував очолювати дослідження зі стратиграфії та геохронології докембрію Українського щита і брати активну участь у фундаментальних геохімічних і петрологічних розробках, вирішуючи проблеми обґрунтування геохронологічної шкали докембрію України.

Загальновідомими стали такі його монографії, як “Петрология и геохронология докембрия западной части Украинского щита” (1975), “Карта геохронологической изученности Украинского щита” (1977), “Каталог изотопных дат пород Украинского щита” (1978), “Методическое руководство по проведению геохронологических и изотопно-геохимических исследований на Украине” (1979), книги про життя і діяльність В. Вернадського (1979, 1981, 1988), “Изотопная геология Украины” (1981), “Стратиграфические разрезы докембрия Украинского щита” (1985), “Железисто-кремнистые формации докембрия европейской части СССР. Стратиграфия” (1988), “Геохронологическая шкала докембрия Украинского щита” (1989), а також видання “Минералы Украины. Краткий справочник” (1990). Неоціненний його внесок у п’ятитомну колективну монографію “Минералы Украинских Карпат” (“Мінерали Українських Карпат”): “Простые вещества, теллуриды и сульфиды” (1990), “Оксиды, гидроксиды, хлориды, йодиды, фториды” (1995), “Бораты, арсенаты, фосфаты, молибдаты, сульфаты, карбонаты, органические минералы и минералоиды” (2003) як головного редактора або члена редакційної колегії.

Визнанням фундаментальності отриманих результатів стало присудження вченому Державної премії УРСР в галузі науки і техніки за цикл праць “Петрогенезис і геохронологія формацій Українського щита” (1981) і Державної премії України за цикл праць “Геохімія, петрологія і рудоносність докембрію України” (1998).

З переліку основних праць М. Щербака випливає, що в центрі його наукових інтересів були і є геохронологія, геохімія, геологія та петрологія докембрію Українського щита. Він першим увів у ізотопну геохронологію поняття реперних ізотопних дат і дійшов висновку про необхідність цілеспрямованого проведення радіогеохронологічних досліджень для вирішення загальногеологічних, стратиграфічних, металогенічних завдань і датування геологічних процесів.

Учений суттєво уточнив стратиграфічну схему докембрію Українського щита й виділив в історії його формування та розвитку епохи, найсприятливіші для утворення родовищ металевих і неметалевих корисних копалин. У розробленій ним схемі періодичності ендегенного рудоутворення в ранньому докембрії у дорифейський час в інтервалі 4,2–1,6 млрд років виділено шість етапів і понад дванадцять епох рудоутворення, зокрема, для ранньоархейського етапу (4,2–3,2 млрд років) визначено слабкий прояв процесів залізоагромадження; для мезоархейського етапу (3,2–2,8) характерна інтенсивна нікелева мінералізація; у неархей (2,8–2,6) формувалися багаті залізо- й золоторудні родовища; три етапи палеопротерозою відрізняються розвитком залізорудної, хромітової й титаномагнетитової мінералізації (2,6–2,1), повторним утворенням залізорудних і марганецьких формацій (2,1–1,8), формуванням колчеданового й уранового зруденіння (1,8–1,6 млрд років).

У ході аналізу перспектив алмазоносності Українського щита на підставі виконаного порівняння з геологічною будовою і розвитком ендегенних процесів в алмазо-

носому кратоні Слейв (Канада) М. Щербак дійшов висновку про їхню подібність з Середньопридніпровським кратоном Українського щита, де алмази поки не знайдено, проте відомі дайкові комплекси віком 2,3–2,0 і 1,4–1,2 млрд років. Ще раніше він звернув увагу на можливість виявлення на Українському щиті алмазів у таких нетрадиційних джерелах цього мінералу, як коматіїти.

Турбувала Миколу Петровича і проблема золотоносності надр України. Вивчивши особливості поширення на Українському щиті золотого зруденіння, він упевнився в обов'язковій наявності тут родовищ типу Вітватерсранд (ПАР), що формуються в “кратонічних басейнах” напівплатформного типу на архейському граніт-зеленокам'яному фундаменті і виповнених продуктами його звітрянання й дезінтеграції. До таких він зачислив неоархейські товщі зеленокам'яних структур у Приазов'ї – Гуляйпільської, Терноватської, Сорокінської тощо.

Академік Микола Щербак вів активну роботу на міжнародному рівні: з 1980 р він брав участь у всіх сесіях Міжнародного геологічного конгресу, працював за Міжнародною програмою геологічної кореляції, у Карпато-Балканській геологічній асоціації, у Міжнародній стратиграфічній комісії та Міжнародній проблемній раді з ізотопної геології і геохронології, підтримував наукові зв'язки з академіями наук Індії, Китаю, Німеччини, Словаччини, Угорщини та інших країн.

Вражає перелік країн, на міжнародних форумах у яких він виступав з науковими доповідями з геології і геохронології України: Швейцарія (1969), Німеччина (1970, 1989), Бельгія (1971), Чехословаччина (1972, 1976), Велика Британія (1973, 1986), Франція (1974, 1980), Індія (1978), Канада (1978, 1989), США (1978, 1989), Болгарія (1979, 1984, 1987), Румунія (1981), Угорщина (1982, 1987), Японія (1982, 1992), Монголія (1985), Греція (1994), Норвегія (1999) тощо. Визнанням його високого наукового авторитету стало керівництво Всесоюзною комісією з ізотопної геохронології при АН колишнього СРСР (1979–1991).

Активна науково-організаційна робота М. Щербака визначена тим, що впродовж багатьох років він головував у вченій раді Інституту і Спеціалізованій вченій раді з захисту кандидатських і докторських дисертацій. З 1975 по 1995 рр. учений очолював мінералогічну комісію Карпато-Балканської геологічної асоціації, з 1978 р. – ранньодокембрійську секцію Української республіканської міжвідомчої стратиграфічної комісії, з 1979 по 1991 рр. – Комісію з ізотопної геохронології при АН СРСР та Українську секцію Всесоюзної ради з геології докембрію. Нині академік працює в архейській комісії Національного стратиграфічного комітету України. Він також член редколегії “Геологічного журналу”, науковий редактор багатьох геологічних карт, численних наукових монографій і тематичних збірників.

Усебічність та багатогранність наукової й організаційної діяльності вченого відзначено Почесною грамотою Президії Верховної Ради УРСР, Почесною грамотою Кабінету міністрів України, орденом “Знак пошани” і кількома медалями; йому присвоєно почесне звання “Заслужений діяч науки і техніки України”.

У підсумку великою заслугою академіка Миколи Щербака можна вважати створення ним потужної ізотопно-геохронологічної школи в Україні. Він виховав багато кандидатів і докторів наук, які успішно працюють у науці й на виробництві в Україні та за її межами. Учений уважав, що кадри необхідно виховувати ще в студентські роки. Саме тому з його ініціативи на геологічному факультеті Київського національного універси-

тету імені Тараса Шевченка організовано філію кафедри з вивчення ізотопної геохімії і фізики мінералів, на якій проходять курс навчання декілька десятків студентів-геологів.

Микола Петрович – зразковий сім'янин, разом з дружиною Ганною Федорівною він виховав двох дітей – Світлану і Дмитра, які народилися в суворих умовах Півночі. Нам, жителям помірних широт, важко уявити мужність і витримку, які знадобилися, щоб без жодних зручностей, у польових умовах чи бараках ростити цих крихіток. І своєю любов'ю до улюбленої геології він передав дітям та онукам, створивши геологічну династію: син Дмитро – професор Київського національного університету імені Тараса Шевченка, який, на жаль, передчасно пішов у Вічність; онучка Аня закінчила аспірантуру при ІГМР НАН України, внучка Катя – геологічний факультет Київського університету.

Незважаючи на поважний вік, Микола Петрович зберіг добре здоров'я, тверезість розуму і світлість думки, спокій та впевненість ходи, проникність погляду, чіткість пам'яті, логічність висловів. Осягаючи глибинні геологічні процеси нашої планети, він не забуває про безпосередній контакт з землею, радіючи на квітучій дачній ділянці доглянутим грядкам, улюбленим квітам, запаху скошеної трави. Скрізь ювіляр трудиться з повною віддачею: і в науковій роботі, і на природі. У своє дев'яносторіччя вчений сповнений фізичних і духовних сил та енергії, нових творчих планів і задумів на майбутнє, спрямованих на подальший розвиток геологічної науки і розширення мінерально-сировинної бази України.

Геологічна і наукова спільнота України, колектив геологічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка, редакційна колегія і редакція "Мінералогічного збірника" щиро й тепло вітають дорогого Миколу Петровича Щербака з ювілеєм, зичать йому доброго здоров'я, любові рідних та близьких, шани друзів і колег, творчої наснаги на ще довгих життєвих перехрестях!

Орест Матковський, Ігор Наумко, Микола Павлунь

ЗМІСТ

| | |
|---|-----|
| <i>О. Матковський, Л. Скакун</i> ІСТОРІЯ КАФЕДРИ МІНЕРАЛОГІЇ ЛЬВІВСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ, ЇЇ НАЙВАГОМІШІ ЗДОБУТКИ (ДО 150-РІЧЧЯ З ЧАСУ ЗАСНУВАННЯ)..... | 4 |
| <i>С. Бекеша</i> ДОСЛІДЖЕННЯ ПРИРОДНИХ ДІАМАНТІВ У ЛЬВІВСЬКОМУ УНІВЕРСИТЕТІ (ДО 85-РІЧЧЯ ВІД НАРОДЖЕННЯ ПРОФ. З. БАРТОШИНСЬКОГО)..... | 16 |
| <i>Г. Кульчицька, В. Павлишин</i> МІНЕРАЛОГІЯ УКРАЇНИ В КОНТЕКСТІ МІНЕРАЛОГІЇ СВІТУ..... | 25 |
| <i>М. Ковальчук, Г. Компанець, Л. Фігура, Ю. Крошко, О. Усмінська</i> МІНЕРАЛОГІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ У ВІДДІЛІ ЛІТОЛОГІЇ ІНСТИТУТУ ГЕОЛОГІЧНИХ НАУК НАН УКРАЇНИ..... | 33 |
| <i>В. Василенко, Л. Кузнєцова, А. Толстов, В. Мінін</i> ПРО ПОХОДЖЕННЯ КІМБЕРЛІТІВ І НАЯВНИХ У НИХ АЛМАЗІВ..... | 39 |
| <i>М. Зінчук</i> МІНЕРАЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ДАВНІХ КІР ЗВІТРЮВАННЯ У ЗВ'ЯЗКУ З АЛМАЗОРОЗШУКОВИМИ РОБОТАМИ..... | 62 |
| <i>О. Чепіжко, В. Кадурін</i> АКЦЕСОРНІ МІНЕРАЛИ І ПОТЕНЦІЙНА РУДОНОСНІСТЬ ГЕОЛОГІЧНИХ ОБ'ЄКТІВ..... | 75 |
| <i>О. Пономаренко, С. Курило, О. Коваленко</i> ГОЛОВНІ MORFOЛОГІЧНІ ТИПИ КРИСТАЛІВ ЦИРКОНУ З ДВОПОЛЬОВОШПАТОВИХ ГРАНІТОЇДІВ СЕРЕДНЬОПРИДНІПРОВСЬКОГО МЕГАБЛОКА УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА.... | 80 |
| <i>В. Іваницький, О. Гречановська, О. Брик, Е. Польшин, Ю. Галабурда</i> РАДІАЦІЙНО ОКИСНЕНЕ ЗАЛІЗО В СТРУКТУРІ ТУРМАЛІНУ ТА ЙОГО ТЕРМІЧНА СТІЙКІСТЬ..... | 90 |
| <i>Н. Білик, І. Яценко, І. Побережська, В. Степанов</i> ПЕРША ЗНАХІДКА КУСОНГІТУ В ЕКСПЛОЗИВНИХ УТВОРЕННЯХ УКРАЇНИ..... | 103 |
| <i>Н. Словотенко, Л. Скакун</i> СУЛЬФАТ-СУЛЬФІДНА РІВНОВАГА В СИСТЕМІ МІНЕРАЛОУТВОРЕННЯ ЕПІТЕРМАЛЬНИХ РОДОВИЩ..... | 111 |

| | |
|---|-----|
| <i>П. Білоніжка, Ю. Дацюк</i> МІНЕРАЛЬНИЙ СКЛАД І МІКРОСТРУКТУРА КРЕМЕНІВ ІЗ ВЕРХНЬОКРЕЙДОВИХ І ПАЛЕОГЕНОВИХ ВІДКЛАДІВ БАСЕЙНУ р. БОДРАК (КРИМ)..... | 118 |
| <i>П. Білоніжка</i> ПОХОДЖЕННЯ ЛАНГБЕЙНІТУ В ПОКЛАДАХ КАЛІЙНИХ СОЛЕЙ ПЕРЕДКАРПАТТЯ..... | 126 |
| <i>І. Наушко, Г. Занкович</i> ВУГЛЕВОДНІ ФЛЮЇДНИХ ВКЛЮЧЕНЬ У МІНЕРАЛАХ НАФТОГАЗОНОСНИХ ПОРОДНИХ КОМПЛЕКСІВ КРОСНЕНСЬКОЇ ЗОНИ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ (СТАН І ПРІОРИТЕТИ ДОСЛІДЖЕНЬ)..... | 134 |
| <i>В. Гулій, Г. Петруняк, І. Побережська</i> ТВЕРДІ ПРИРОДНІ БІТУМИ – ІНДИКАТОРИ ВТОРИННИХ ОРЕОЛІВ, УТВОРЕНИХ ПІД ЧАС ВУГЛЕВОДНЕВОГО МЕТАСОМАТОЗУ..... | 155 |
| <i>В. Дяків, І. Кицмур, О. Матковський</i> ОНТОГЕНІЧНА МОДЕЛЬ ФОРМУВАННЯ ТЕРМОКАРСТОВИХ ПЕЧЕР ТА ЇХНЬОГО АГРЕГАТНОГО ОБЛЯМУВАННЯ В МІРАБІЛІТ-ТЕНАРДИТОВИХ ВІДКЛАДАХ ІЗ ВТОРИННИХ РОЗСОЛІВ КАЛІЙНИХ РОДОВИЩ ПЕРЕДКАРПАТТЯ..... | 166 |
| ХРОНІКА | |
| <i>О. Матковський, І. Мисяк, Є. Сливко</i> ВОСЬМІ НАУКОВІ ЧИТАННЯ ІМЕНІ АКАДЕМІКА ЄВГЕНА ЛАЗАРЕНКА “МІНЕРАЛОГІЯ: СЬОГОДЕННЯ І МАЙБУТТЯ” (ПРИСВЯЧЕНО 150-РІЧЧЮ ЗАСНУВАННЯ КАФЕДРИ МІНЕРАЛОГІЇ У ЛЬВІВСЬКОМУ УНІВЕРСИТЕТІ)..... | 184 |
| АКАДЕМІК МИКОЛА ПЕТРОВИЧ ЩЕРБАК (ДО 90-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ)..... | 196 |

CONTENTS

| | |
|---|-----|
| <i>O. Matkovskiy, L. Skakun</i> HISTORY OF THE MINERALOGY DEPARTMENT AND ITS MOST SIGNIFICANT ACHIEVEMENTS (TO THE 150 th ANNIVERSARY SINCE THE ESTABLISHMENT)..... | 4 |
| <i>S. Bekesha</i> RESEARCH OF NATURAL DIAMONDS IN THE LVIV UNIVERSITY (ON THE 80 th ANNIVERSARY OF PROF. Z. BARTOSHYNSKYI)..... | 16 |
| <i>H. Kulchytska, V. Pavlyshyn</i> MINERALOGY OF UKRAINE IN THE CONTEXT OF WORLD MINERALOGY..... | 25 |
| <i>M. Kovalchuk, H. Kompanets, L. Figura, Yu. Kroshko, O. Usminska</i> MINERALOGICAL RESEARCHES IN THE LITHOLOGY DEPARTMENT OF THE INSTITUTE OF GEOLOGICAL SCIENCES OF NASU..... | 33 |
| <i>V. Vasilenko, L. Kuznetsova, A. Tolstov, V. Minin</i> ON THE ORIGIN OF KIMBERLITES AND DIAMONDS PRESENT THEREIN..... | 39 |
| <i>M. Zinchuk</i> MINERALOGICAL FEATURES OF ANCIENT CRUSTS OF WEATHERING IN CONNECTION WITH DIAMOND PROSPECTING WORKS..... | 62 |
| <i>O. Chepizhko, V. Kadurin</i> ACCESSORY MINERALS AND POTENTIAL ORE CONTENT OF GEOLOGICAL BODIES..... | 75 |
| <i>O. Ponomarenko, S. Kurylo, O. Kovalenko</i> MAIN MORPHOLOGICAL TYPES OF ZIRCON CRYSTALS FROM TWO-FELDSPAR GRANITOIDS OF MIDDLE-DNIEPER MEGABLOCK OF THE UKRAINIAN SHIELD..... | 80 |
| <i>V. Ivanytskyi, O. Grechanovska, O. Bryk, E. Pol'shyn, Yu. Galaburda</i> RADIATION-OXIDIZED IRON IN THE STRUCTURE OF TOURMALINE AND ITS THERMOSTABILITY..... | 90 |
| <i>N. Bilyk, I. Yatsenko, I. Poberezhska, V. Stepanov</i> THE FIRST OCCURRENCE OF QUSONGITE IN EXPLOSIVE FORMATIONS OF UKRAINE..... | 103 |
| <i>N. Slovotenko, L. Skakun</i> SULPHATE-SULPHIDE MINERAL EQUILIBRIUM IN THE EPITHERMAL DEPOSITS..... | 111 |

| | |
|---|-----|
| <i>P. Bilonizhka, Yu. Datsyuk</i> MINERAL COMPOSITION AND MICROSTRUCTURE OF FLINTS FROM THE UPPER CRETACEOUS AND PALAEOGENE DEPOSITS IN BODRAK RIVER BASIN (CRIMEA)..... | 118 |
| <i>P. Bilonizhka</i> GENESIS OF LANGBEINITE IN POTASH DEPOSITS OF PRECARPATHIANS.. | 126 |
| <i>I. Naumko, H. Zankovych</i> HYDROCARBONS OF FLUID INCLUSIONS IN MINERALS OF OIL AND GAS BEARING COMPLEXES OF THE UKRAINIAN CARPATHIANS KROSNO ZONE (STATE AND PRIORITIES OF RESEARCHES)..... | 134 |
| <i>V. Guliy, H. Petruniak, I. Poberezhska</i> SOLID NATURAL BITUMEN AS INDICATORS OF SECONDARY HALLO FORMED DURING HYDROCARBON METASOMATISM..... | 155 |
| <i>V. Dyakiv, I. Kytsmur, O. Matkovskyi</i> ONTOGENETIC MODEL OF THERMAL-KARST CAVES FORMATION AND THEIR AGGREGATE FRAMING IN MIRABILITE-THENARDITE DEPOSITS FROM SECONDARY BRINES OF PRECARPATHIANS POTASH DEPOSITS..... | 166 |
| CHRONICLE | |
| <i>O. Matkovskyi, I. Mysyak, Ye. Slyvko</i> YEVHEN LAZARENKO EIGHTH SCIENTIFIC READINGS “MINERALOGY: PRESENT AND FUTURE” (DEDICATED TO THE 150 th ANNIVERSARY OF THE MINERALOGY DEPARTMENT AT LVIV UNIVERSITY FOUNDING)..... | 184 |
| ACADEMICIAN MYKOLA PETROVYCH SHCHERBAK (ON HIS 90 th BIRTHDAY)..... | 196 |

ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЗБІРНИК

№ 64, випуск 1

2014

Технічний редактор *С. Сенік*

Коректор *Х. Макович*

Формат 70x100/16.

Умовн. друк. арк. 11,3. Тираж 120 прим. Зам. № .

Видавець і виготовлювач:

Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000

Свідоцтво

про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготівників
і розповсюджувачів видавничої продукції:

Серія ДК № 3059 від 13.12.2007 р.