

УДК 548.4:549.7:553.2:553.6 (477)
DOI <https://doi.org/10.30970/vgl.40.04>

КРИСТАЛОГЕНЕЗИС КАЛЬЦИТУ СІРЧАНИХ РОДОВИЩ ПРИКАРПАТТЯ

Олександр Вовк¹ <https://orcid.org/0000-0002-1509-0905>
Ігор Наумко² <https://orcid.org/0000-0003-3735-047X>
Галина Занкович² <https://orcid.org/0009-0003-6634-8042>

¹Волинський національний університет імені Лесі Українки,
вул. Банкова, 9, Луцьк, Україна, 43025
e-mail: geologygeochemistry@gmail.com

²Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України,
вул. Наукова, 3-а, Львів, Україна, 79060
e-mail: naumko@ukr.net; zankovuch@gmail.com

Розглянуто кристалогенезис кальциту із сірчаних родовищ Прикарпаття з урахуванням впливу кристалічної структури та умов мінералоутворення на морфологію багатогранників. Систематизовано літературні дані щодо методів прогнозування морфологічної важливості граней (ретикулярна густина з поправками Доннея–Гаркера (BFDH), метод періодичних ланцюгів зв'язку (PBC-векторів) Гартмана–Пердока, оцінка поверхневої енергії, симетрія грані за Шафрановським) та проаналізовано можливість їхнього застосування до кальциту. Показано, що геометричні методи, засновані лише на ретикулярній густині, не завжди адекватно відображають реальну морфологію, тоді як підхід, що враховує періодичні ланцюги зв'язку та поверхневі енергії, є фізично обґрунтованішим. У зразках із сірчаних родовищ встановлено широкий спектр простих форм: пінакоїд {00.1}, призму {10.0}, низку ромбоєдрів, скаленоєдрів і гексагональних діпірамід, серед яких габітусними є {02.1}, {40.1} та {21.1}. Виявлене морфологічне розмаїття пояснюється поєднанням структурних чинників (тип іонно-ковалентного зв'язку $\text{Ca}^{2+}\text{--CO}_3^{2-}$, просторові особливості групи R3c, PBC-вектори) та фізико-хімічних умов кристалізації. Розглянуто вплив домішок, зокрема Li^+ , на стабілізацію окремих граней і зміну габітусу. Окреслено напрями подальших досліджень, пов'язані з аналізом рідкісних форм і кількісною оцінкою співвідношення граней у різних генетичних типах родовищ.

Ключові слова: кальцит, кристалогенезис, кристаломорфологія, ретикулярна густина, PBC-вектори, поверхнева енергія, габітус, сірчані родовища, Прикарпаття.

Постановка проблеми. Кальцит – один із найпоширеніших мінералів природних геологічних процесів, зокрема є важливим компонентом мінерального складу сірчаних родовищ у Прикарпатському регіоні. Дослідження кристалогенезу кальциту має важливе значення для розуміння умов мінералоутворення і генезису родовищ в складних гідротермальних системах. У вітчизняних наукових працях мало приділялося уваги впливу кристалічної структури на зовнішню форму багатогранників кальциту. Тому доцільно провести комплексний аналіз впливу внутрішніх та зовнішніх чинників на кристаломорфологію кальциту, на основі сучасних даних і теоретичних досліджень, головню за матеріалами [11, 14, 15, 17 та ін.], ґрунтуючись на кристаломорфологічних особливостях кальциту із сірчаних родовищ Прикарпатського регіону, на багатогранниках якого виявлено найбагатшу кристаломорфологію.



З огляду на складність коректного відтворення від'ємних індексів та можливі проблеми з відображенням символів на різних операційних системах, надалі, за аналогією з [11], прості форми в тексті позначатимемо у вигляді $\{hk.l\}$, оскільки в установці Браве для тригональної та гексагональної сингоній індекси простої форми $\{hkil\}$ пов'язані співвідношенням $i = -(h + k)$. Найважливішими простими формами кальциту за [16] є $\{10.0\}$, $\{01.2\}$, $\{21.1\}$, $\{0001\}$, $\{10.1\}$ $\{02.1\}$ $\{40.1\}$ $\{16.0..1\}$ $\{11.0\}$.

Стан проблеми. В Україні кристалогенезис кальциту досліджували, головню, Б. В. Заціха і П. К. Вовк. Зокрема у [8] розглядається морфологія багатогранників кальциту зони зчленування Донбасу з Приазов'ям. Відомі й їхні праці не лише власне з кристаломорфології, але і впливу умов утворення на форму багатогранників кальциту, а також еволюції їхнього габітусу [7]. Передчасна смерть авторів перешкодила продовженню вивчення цього важливого мінералу. Частина неопублікованих даних П. К. Вовка згадують у [9]. В узагальнювальній праці [6] детально схарактеризовано особливості кристаломорфології багатогранників кальциту із різних регіонів України.

Однак у вітчизняній літературі відсутні згадки про дослідження впливу внутрішніх чинників на зовнішню форму кристалів кальциту, аналогічно до праць по топазу [4] і берилу [5]. Водночас за рубежем це питання розглядали детальніше. Так, Aquilano D. et al. [11] дослідили поверхневі властивості негативних форм кальциту $\{hk.l\}$ та провели їхнє порівняння з відповідними позитивними формами $\{hk.1\}$. Вони провели аналіз періодичних ланцюгів зв'язку (РВС-векторів) за методом Гартмана-Пердока, виконали розрахунки поверхневих та енергій приєднання за допомогою потенціалу Роля (Rohl potential) у програмі GULP, застосовували Метод пластин (2D-slab) для моделювання поверхонь та оцінки їх енергій після релаксації атомів. Автори порівняли пари ромбоєдрів $\{10.4\}$ і $\{10.-4\}$, $\{01.8\}$ і $\{01.-8\}$, $\{01.2\}$ і $\{01.-2\}$ та скаленоєдрів $\{21.4\}$ і $\{21.-4\}$. Розрахунок ретикулярної густини (BFDH-метод) не може розрізняти позитивні та негативні форми, оскільки базується лише на відстанях d_{hkl} , тоді, як аналіз періодичних ланцюгів зв'язку (НР-метод), що враховує кристалохімічні зв'язки, значно точніше пояснює реальну морфологію кальциту. Розрахунок поверхневої енергії показав, що найменшу енергію має форма спайності $\{10.4\}$ – 534 erg cm^{-2} , що підтверджує її стабільність і роль у формуванні рівноважного кристалу. Її негативний аналог $\{10.-4\}$ має більш, ніж удвічі вищу енергію ($\approx 1087 \text{ erg cm}^{-2}$), тому не може входити до рівноважної форми. Для інших пар різниця менша: $\{01.8\} / \{01.-8\}$: +15 %; $\{21.4\} / \{21.-4\}$: +22 %; $\{01.2\} / \{01.-2\}$: -4 % → негативна форма трохи стабільніша.

Рівноважна форма кристалу (ES, при 0 K), за [11], складається з форм:

- $\{10.4\}$ – плоский F-тип (спайність);
- $\{01.2\}$ – крутий F-тип;
- $\{10.0\}$ – призма S-типу;
- $\{00.1\}$ – пінакоїд K-типу.

Можливе включення форми $\{01.-2\}$ при незначному ($\sim 7\%$) зниженні її поверхневої енергії [11].

Отже, згідно з [11], НР-метод показав, що морфологія кальциту визначається не геометрією кристалічної ґратки, а поверхневою енергією та типом зв'язків між іонами Ca^{2+} і CO_3^{2-} .

- Негативні форми здебільшого мають вищу енергію і тому не входять до рівноважної форми кристалу, за винятком $\{01.-2\}$, яка потенційно може з'являтися за певних умов.
- Кальцит є «тестовим» мінералом для перевірки адекватності морфологічних моделей і дослідження його поверхонь має велике значення для біомінералізації та самоорганізованих систем (SAMS).

• Автори [11] вважають, що BFDH-метод не придатний для прогнозування морфологічної важливості граней кальциту, тоді як підхід Гартмана-Пердока дає фізично обґрунтовану картину.

Періодичні ланцюги зв'язку (PBC-вектори) у кальциті досліджував Heijnen W. M. M. [15]. Andrew J. Skinner, John P. LaFemina, Henri J.F. Jansen [10] вивчали роль хімічного зв'язку у кальциті, використовуючи повнопотенціальний метод лінійних розвинених плоских хвиль (FLAPW). Вплив Li^+ на морфологію на кристаломорфологію кальциту вивчали Pastero L., Costa E., Bruno M., Rubbo M., Sgualdino G., Aquilano D. [17].

Незважаючи на наявні публікації з кристаломорфології кальциту, як в Україні, так за кордоном, досі не проводили порівняння теоретично важливих простих форм з реальною морфологією багатогранників кальциту з родовищ України, що визначає актуальність нашого дослідження.

Мета. Обґрунтування впливу кристалічної структури та умов утворення на зовнішню форму багатогранників кальциту із сірчаних родовищ Прикарпаття за даними систематизації і аналізу авторських і літературних даних з кристаломорфологічних особливостей мінералу.

Виклад основного матеріалу. У сірчаних родовищах Прикарпаття кальцит є основною складовою вапняків і сірчаних руд [9]. В осіркованих вапняках його вміст сягає 65–68 %. У сірчаних рудах виділяють три генерації кальциту: пелітоморфний, дрібнозернистий, крупнокристалічний, причому дрібнозернистий – утворився внаслідок перекристалізації пелітоморфного, а крупнозернистий – пелітоморфного та дрібнозернистого. Поширені утворення кальциту, які подібні до сталактитів. Характерні також друзи кальциту. Часто проявляються добре огранені багатогранники кальциту. Частина неопублікованих результатів гоніометричних досліджень кристалів, які вперше було отримано П. К. Вовком, стисло обговорили раніше [9]. Грані кристалів зрідка рівні, блискучі, вкриті фігурами росту і розчинення.

У зразках кальциту із сірчаних родовищ Прикарпаття виявлено найбагатшу кристаломорфологію багатогранників, порівняно з іншими регіонами України (рис. 1–2), зокрема, на кристалах серед простих форм визначено пінакоїд {00.1}, призму {10.0}, ромбоєдри {10.1}, {02.1}, {40.1}, {08.1}, {05.4}, {13.0..1}, скаленоедри {21.1}, {62.5}, {6.4..3}, {10.4..3} та гексагональні діпіраміди {22.1}, {44.3}, {7.7.3}. Морфологічне розмаїття зумовлене наявністю численних скаленоедрів, зокрема рідкісних {62.5}, {6.4..3}, {10.4..3}, а також гексагональних діпірамід {44.3}, {7.7..3}. На окремих кристалах часто поєднується кілька простих форм.

За габітусом кристали поділяють на два типи:

– ромбоєдричні, сформовані на базі форм {02.1} (див. рис. 1) або {40.1} (див. рис. 2a–f);

– скаленоедричні, побудовані на базі форми {21.1} (див. рис. 2g, h).

На ромбоєдричних кристалах, окрім основного ромбоєдра {02.1}, трапляються другорядні ромбоєдри, гексагональні діпіраміди й скаленоедри. У різновидах із базовою формою {40.1} проявляються додатково пінакоїд, призма, ромбоєдри та скаленоедри. Для скаленоедричних кристалів характерна наявність другорядних ромбоєдрів і гексагональних діпірамід.

Як видно з рис. 1–2, кристаломорфологія багатогранників кальциту із сірчаних родовищ Прикарпаття досить багата. Загальновідомо, що зовнішня форма кристалів залежить від їхньої внутрішньої структури та умов утворення. Існує багато методик визначення впливу кристалічної структури на морфологічну важливість простих форм та, часто, розрахунку рівноважної форми кристалу, зокрема розрахунок ретикулярної густини за

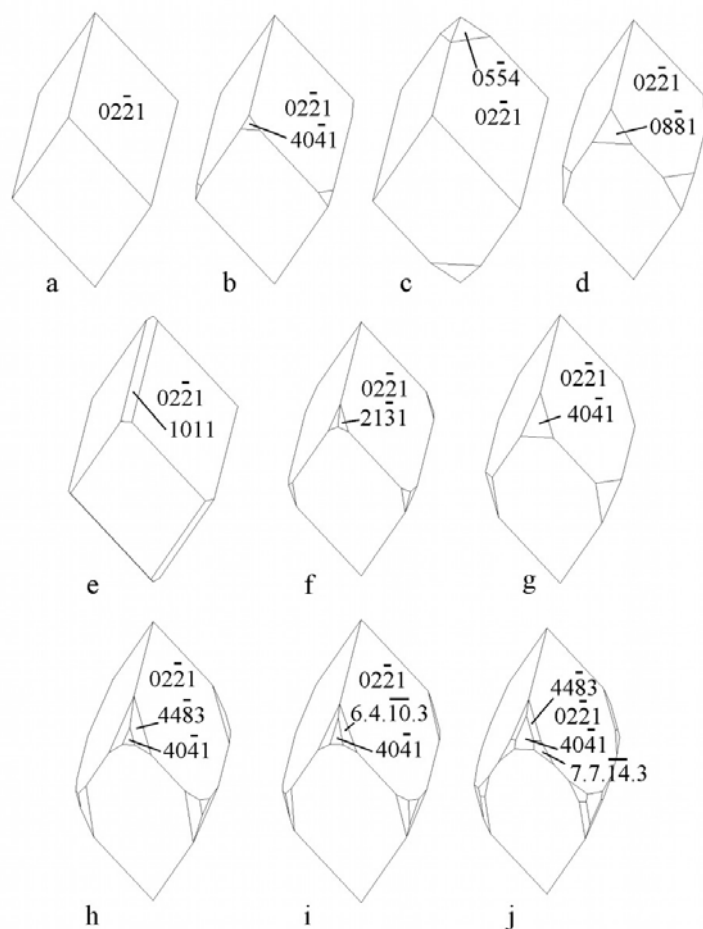


Рис. 1. Кристали кальциту ромбоєдричного габітусу на базі {02.1} з сірчаних родовищ Прикарпаття за [6]

законом Браве [12] з уточненням Доннея і Гаркера [13], впливу періодичних ланцюгів сильного зв'язку або РВС-векторів за Гартманом і Пердоком [14], величини симетрії грані за Шафрановським, відповідно до [4], розрахунок поверхневої енергії, тощо.

За нашими розрахунками найвищу ретикулярну густину, навіть із врахуванням поправок Доннея і Гаркера [13], має пінакоїд {00.1}. Далі у порядку зменшення {10.0}, {01.2}, {10.1}, {11.0}, {10.4}, {02.1}, {21.1}, {22.1}, {40.1}. У інших простих форм, які проявляються на багатогранниках кальциту, ретикулярна густина досить велика. Для розрахунку ретикулярної густини ми користувалися формулою, аналогічною до [4], але відповідно до виду симетрії кальциту. Рівноважну форму кристалу кальциту, відповідно до його ретикулярної густини, наведено на рис. 3а.

Згідно з І. І. Шафрановським, за аналогією до праць по топазу [4] і берилу [5], прості форми із більшою симетрією грані морфологічно важливіші за прості форми із меншою симетрією грані. Просторова група кальциту R3C. Враховуючи, що вісь симетрії третього порядку у кальциті є гвинтовою, максимальна величина симетрії грані

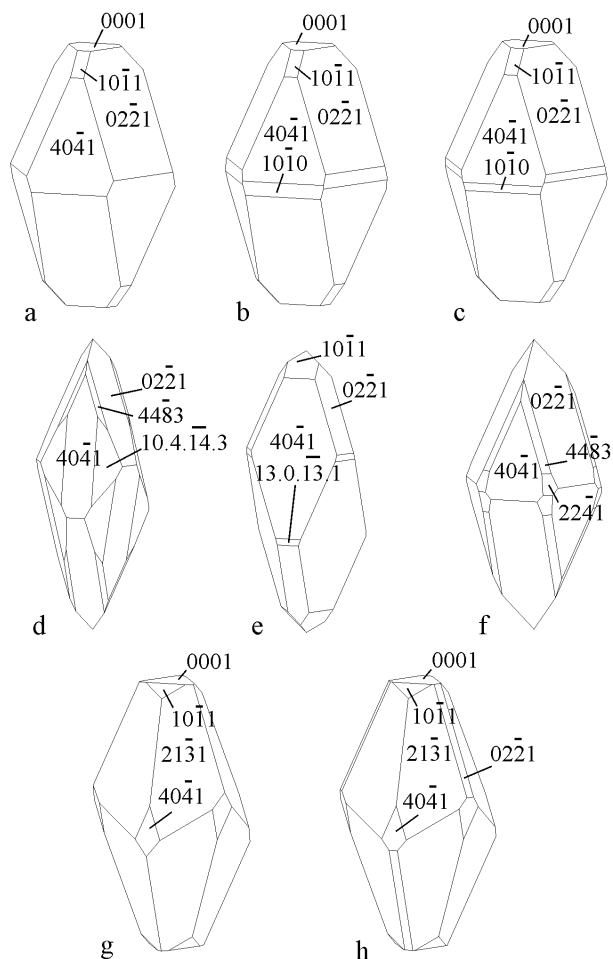


Рис. 2. Багатогранники кальциту ромбодричного на базі $\{40.1\}$ та скаленоедричного габітусу із сірчаних родовищ Прикарпаття за [6]

у кальциту – 2. Отже, морфологічно важливими повинні бути призма $\{10.0\}$ та ромбоєдри (рис. 3b). З огляду на невисоку максимальну симетрію грані кальциту, це не дозволяє відтворити рівноважну форму, але на абсолютній більшості багатогранників кальциту із сірчаних родовищ Прикарпаття, та і з інших регіонів України, наявна або призма $\{10.0\}$, або один чи кілька ромбоєдрів, або і призма, і ромбоєдри.

Періодичні ланцюги зв'язку (РВС-вектори) у кальциті, відповідно до [15], простягаються у напрямках $\langle -311 \rangle$, $\langle 0-11 \rangle$ і $\langle -1-11 \rangle$, тому на багатогранниках кальциту є лише дві F-грані $\{21.1\}$ і $\{11.0\}$ та S-грань $\{10.-1\}$. Кристал кальциту, утворений F-гранями, зображений на рис. 3с.

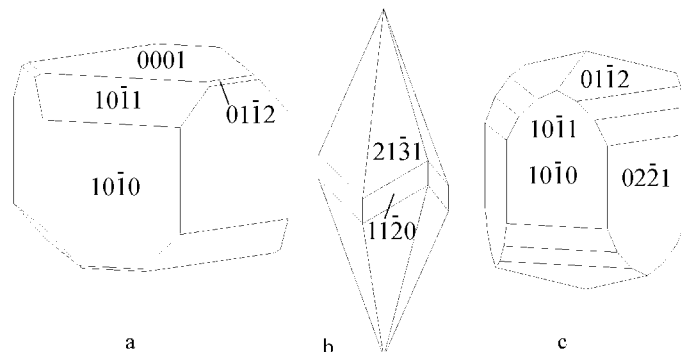


Рис. 3. Багатогранники кальциту, сформовані морфологічно важливими гранями, відповідно до кристалічної структури:

- а – рівноважна форма кристалу кальциту, відповідно до ретикулярної густини;**
- б – багатогранник кальциту, утворений F-гранями;**
- с – кристал кальциту, утворений високосиметричними простими формами**

На кристаломорфологію кальциту, крім кристалічної структури, впливають умови утворення. Andrew J. et al. [10] розглядають роль хімічного зв'язку у кальциті, використовуючи повнопотенціальний метод лінійних розвинених плоских хвиль (FLAPW). За їхніми даними:

- Кальцит характеризується комбінованим іонно-ковалентним зв'язком.
- Карбонатна група (CO_3^{2-}) структурно жорстка та майже не стискується під тиском.
- Оксиген у кальциті має розмір, подібний до Ca, що може впливати на реакційну здатність поверхні.
- Розрахунки підтверджують достовірність застосування DFT-FLAPW для вивчення електронної структури мінералів.
- Отримані результати корисні для моделювання сорбційних процесів важких металів на поверхні кальциту.

Вплив Li^+ на морфологію на кристаломорфологію кальциту досліджували Pastero L. et al. [17]. Відповідно до цієї праці, іони Li^+ значно змінюють морфологію кальциту, сприяючи появі плоских $\{0001\}$ граней.

- Цей ефект пояснюється епітаксійним утворенням 2D-шару Li_2CO_3 на реструктурованій поверхні кальциту.
- Завдяки такій адсорбції поверхня $\{0001\}$ переходить від «K-form» до «F-form», тобто стає стабільною та росте пошарово.
- Співвідношення $[\text{Li}^+]/[\text{Ca}^{2+}]$ і пересичення визначають домінують форму кристала – від ромбоїдричної до пластинчастої.
- Результати мають важливе значення для розуміння впливу домішок на морфологію карбонатів і для керованого синтезу кристалів у технологічних умовах.

Отже, матеріали порівняння морфології багатогранників кальциту з сірчаних родовищ Прикарпаття з теоретично розрахованими (див. рис. 3), відповідно до їхньої кристалічної структури, підтверджують важливість габітусних форм $\{02.1\}$ і $\{21.1\}$, але не можуть пояснити морфологічну важливість $\{40.1\}$. Водночас, високосиметричний ромбодр $\{01.2\}$, який має порівняно високу ретикулярну густину, на багатогранниках кальциту із сірчаних родовищ відсутній. Власне, теоретична морфологічна важливість простих форм, відповідно до структури мінералу і не повинна збігатися з морфологічною властивістю

простих форм багатогранників з конкретних родовищ. Морфологічно важливі, за даними аналізу кристалічної структури, прості форми повинні проявлятися за будь-яких умов і не несуть генетичної інформації [3]. Тому важливість {40.1} і практична відсутність {01.2} можуть бути наслідком умов утворення кальциту сірчаних родовищ Прикарпаття.

Висновки та перспективи подальшого дослідження

1. Кальцит належить до найпоширеніших мінералів генетично розмаїтих породо-рудних комплексів, тому його кристалогенезис має не лише теоретичне, але і прикладне значення.

2. Виходячи з аналізу кристалічної структури, морфологічно важливими простими формами кальциту повинні бути {00.1}, {10.0}, {10.1}, {02.1}, {01.2}, {21.1}.

3. На багатогранниках кальциту із сірчаних родовищ Прикарпаття виявлені такі прості форми: пінакоїд {00.1}, призму {10.0}, ромбоєдри {10.1}, {02.1}, {40.1}, {08.1}, {05.4}, {13.0..1}, скаленоедри {21.1}, {62.5}, {6.4..3}, {10.4..3} та гексагональні діпіраміди {22.1}, {44.3}, {7.7..3}. З них габітусними є {02.1}, {40.1}, {21.1}.

4. Власне на багатогранниках кальциту з сірчаних родовищ Прикарпаття {02.1} і {21.1} габітусні форми добре узгоджуються з прогнозованими відповідно до кристалічної структури. Водночас, виходячи з теоретичних розрахунків, габітусна форма {40.1} не повинна бути морфологічно важливою.

5. Подальших досліджень вимагають прояви на багатогранниках кальциту з сірчаних родовищ Прикарпаття рідкісних ромбоєдрів {08.1}, {05.4}, {13.0..1}, скаленоедрів {62.5}, {6.4..3}, {10.4..3} і дипірамід {44.3}, {7.7..3}, також відсутність важливого на кристалах з інших родовищ ромбоєдра {01.2}.

6. Окремим напрямком, який потребує досліджень, є визначення зміни співвідношень гранних форм на багатогранниках кальциту, як було зроблено для топазу [2] і кварцу [1].

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Вовк О. П., Наушко І. М., Занкович Г. О. Псевдосиметрія кристалів кварцу та її мінералого-генетичне значення. *Мінерал. журн.* 2025. Т. 47. № 1. С. 33–44. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.47.01.033>
2. Вовк О. П., Наушко І. М., Павлишин В. І. Генетичне значення зміни співвідношення між гранними формами кристалів топазу з камерних пегматитів Коростенського плутону (Український щит). *Мінерал. журн.* 2022. Т. 44. № 3. С. 40–47. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.44.03.040>
3. Вовк О. П., Vovk O. P. Кристаломорфологія топазу і берилу камерних пегматитів Коростенського плутону (північно-західна частина Українського щита): автореф. Dissertation Abstract. 2016. URL: <http://evnuir.vnu.edu.ua/handle/123456789/10777> (дата звернення: 11.12.2025).
4. Вовк О., Наушко І. Зв'язок кристалічної структури з особливостями морфології топазу з камерних пегматитів Волині. *Мінерал. зб.* 2013а. № 63. Вип. 1. С. 52–59.
5. Вовк О., Наушко І. Кристаломорфологія берилу з камерних пегматитів Волині. *Мінерал. зб.* 2013б. № 63. Вип. 2. С. 82–89.
6. Вовк О., Наушко І., Занкович Г. Регіональні особливості кристаломорфології кальциту деяких родовищ України. *Мінерал. зб.* 2025. № 75. С. 29–42. <https://doi.org/10.30970/min.75.02>
7. Занкович, Г. О. Геохімія флюїдів прожилково-вкрапленої мінералізації перспективно нафтогазоносних комплексів північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат [Автореф. дис. канд. геол. наук]. Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України. Львів, 2016.
8. Заціха Б. В., Вовк П. К. Про кальцити зони зчленування Донбасу з Приазов'ям. Доп. АН УРСР. Сер. Б. 1969. № 7. С. 586–589.
9. Матковський О. І. (Головн. ред.) Мінерали Українських Карпат. Борати, арсенати, фосфати, молібдати, сульфати, карбонати, органічні мінерали і мінералоїди. Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2003. 344 с.

10. Andrew J., Skinner A. J., LaFemina J. P., Jansen H. J. F. Structure and bonding of calcite: A theoretical study. *Amer. Mineralogist*. 1994. Vol. 79. P. 205–214.
11. Aquilano D., Benages-Vilau R., Bruno M., M. Rubboa M., & Massarola F. R. Positive {hk.l} and negative {hk.l} forms of calcite (CaCO₃) crystal. New open questions from the evaluation of their surface energies. *CrystEngComm*. 2013. Vol. 15, No. 22. P. 4465. URL: <https://doi.org/10.1039/c3ce40203g> (date of access: 31.10.2025).
12. Bravais A. Etudes cristallographiques. *Journ. De l'Ecole polytechnique*. 1851. Vol. 34. P. 166–170.
13. Donnay J. D. H., Harker D. A new law of crystal morphology extending the law of Bravais. *Amer. Mineralogist*. 1937. Vol. 23. P. 446–467.
14. Hartman P., Perdok W. On relation between crystal structure and crystal morphology. *Acta cryst.* 1955. Vol. 8. P. 49–52.
15. Heijnen W. M. M. Crystal growth and morphology of calcium oxalates and carbonates: Kristalgroei en morfologie van calciumoxalaten en-carbonaten. Alblasterdam: Offsetdrukkerij Kanters, 1986. 186 p.
16. Kostov I. Mineralogy, Oliver & Boyd, Edinburgh, 1968. 587 p.
17. Pastero L., Costa E., Bruno M., Rubbo M, Sgualdino G., & Aquilano D. Morphology of Calcite (CaCO₃) Crystals Growing from Aqueous Solutions in the Presence of Li+Ions. Surface Behavior of the {0001} Form. *Crystal Growth & Design*. 2004. Vol. 4, No. 3. P. 485–490. URL: <https://doi.org/10.1021/cg034217r> (date of access: 31.10.2025).

REFERENCES

1. Vovk, O. P., Naumko, I. M., & Pavlyshyn, V. I. (2022). Henetychne znachennia zminy spivvidnoshennia mizh hrannymy formamy krystaliv topazu z kamernykh pehmatyiv Korostenskoho plutonu (Ukrainskyi shchyt) [Genetic significance of variations in the faces of the simple forms of topaz crystal from chamber pegmatites of the Korosten pluton (Ukrainian shield)]. *Mineral. Journal*, 44, 3, 40–47 [In Ukrainian].
2. Vovk, O. P., Naumko, I. M., & Zankovych, H. O. (2025). Psevdosymetriia krystaliv kvartsu ta yii mineraloho-henetychne znachennia [Pseudosymmetry of quartz crystals and its mineralogical-genetic significance]. *Mineral. Journal*, 47, 1, 33–44. [In Ukrainian].
3. Vovk, O. P. (2016). Krystalomorfolohiia topazu i berylu kamernykh pehmatyiv Korostenskoho plutonu (pivnichno-zakhidna chastyna Ukrainskoho shchyt) [Crystallomorphology of topaz and beryl from chamber pegmatites of the Korosten pluton (northwestern part of the Ukrainian Shield)] [Extended abstract of PhD thesis in geology]. M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NAS of Ukraine. [In Ukrainian].
4. Vovk, O., & Naumko I. (2013a). Zviazok krystalichnoi struktury z osoblyvostiamy morfolohii topazu z kamernykh pehmatyiv Volyni [Relationship of crystal structure with morphology features of topaz from chamber pegmatites of Volyn]. *Min. Coll.*, 63, 1, 52–59 [In Ukrainian].
5. Vovk, O., & Naumko, I. (2013b). Krystalomorfolohiia berylu z kamernykh pehmatyiv Volyni [Crystal morphology of beryl from chamber pegmatites of Volyn]. *Min. Coll.*, 63, 2, 82–89 [In Ukrainian].
6. Vovk, O., Naumko, I., & Zankovych, H. (2025). Rehionalni osoblyvosti krystalomorfolohii kaltsytu deiakykh rodovyshch Ukrainy [Regional features of calcite crystallomorphology of some deposits of Ukraine]. *Min. Coll.*, 75, 29–42. [In Ukrainian].
7. Zankovych, H. O. (2016). Heokhimiia fluidiv prozhylkovo-vkraplenoi mineralizatsii perspektyvno naftohazonosnykh kompleksiv pivnichno-zakhidnoi chastyny Krosnenskoï zony Ukrainskykh Karpat [Geochemistry of fluids of vein-disseminated mineralization of promising oil- and gas-bearing complexes of the northwestern part of the Krosno zone of the Ukrainian Carpathians] [Extended abstract of PhD thesis in geology]. Instytut heolohii i heokhimiï horiuchykh kopalyn NAN Ukrainy, Lviv [In Ukrainian].
8. Zatsikha, B. V., & Vovk, P. K. (1969). Pro kaltsyty zony zchlenouvannia Donbasu z Pryazoviam [On calcites of the junction zone between the Donbas and the Azov region]. *Dop. AN URSR. Ser. B*, 7, 586–589 [In Ukrainian].
9. Matkovskiy, O. I. (Chief Ed.). (2003). Mineraly Ukrainskykh Karpat. Boraty, arsenaty, fosfaty, molibdaty, sulfaty, karbonaty, orhanichni mineraly i mineraloidy [Minerals of the

- Ukrainian Carpathians. Borates, arsenates, phosphates, molybdates, sulfates, carbonates, organic minerals and mineraloids]. Lviv: Vydavnychiy tsentr LNU im. Ivana Franka, 344 p. [In Ukrainian]
10. Andrew, J. Skinner, A. J., LaFemina, J. P., & Jansen, H. J. F. (1994). Structure and bonding of calcite: A theoretical study. *Amer. Mineralogist*. Vol. 79. P. 205–214.
 11. Aquilano D., Benages-Vilau R., Bruno M., M. Rubboa M., & Massaroa F. R. (2013). Positive {hk.l} and negative {hk.l} forms of calcite (CaCO₃) crystal. New open questions from the evaluation of their surface energies. *CrystEngComm*. Vol. 15, No. 22. P. 4465. URL: <https://doi.org/10.1039/c3ce40203g> (date of access: 31.10.2025).
 12. Bravais, A. (1851). Etudes cristallographiques. *Journ. De l'Ecole polytechnique*. Vol. 34. P. 166–170.
 13. Donnay, J. D. H., & Harke, D. (1937). A new law of crystal morphology extending the law of Bravais. *Amer. Mineralogist*. Vol. 23. P. 446–467.
 14. Hartman, P., & Perdok, W. (1955). On relation between crystal structure and crystal morphology. *Acta cryst.* Vol. 8. P. 49–52.
 15. Heijnen, W. M. M. Crystal growth and morphology of calcium oxalates and carbonates: Kristalgroei en morfologie van calciumoxalaten en-carbonaten. Alblaserdam: Offsetdrukkerij Kanters, 1986. 186 p.
 16. Kostov I. Mineralogy, Oliver & Boyd, Edinburgh, 1968. 587 p.
 17. Pastoro L., Costa E., Bruno M., Rubbo M, Sgualdino G., & Aquilano D. Morphology of Calcite (CaCO₃) Crystals Growing from Aqueous Solutions in the Presence of Li⁺ Ions. Surface Behavior of the {0001} Form. *Crystal Growth & Design*. 2004. Vol. 4, No. 3. P. 485–490. URL: <https://doi.org/10.1021/cg034217r> (date of access: 31.10.2025).

CRYSTAL GENESIS OF CALCITE FROM SULFUR DEPOSITS OF PRYKARPATTYA

Oleksandr Vovk¹, Ihor Naumko², Halyna Zankovych²

¹ Lesya Ukrainka Volyn National University, 9, Bankova Str., Lutsk, Ukraine, 43025
e-mail: geologygeochemistry@gmail.com

² Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of the NAS of Ukraine, 3-a, Naukova Str., Lviv, Ukraine, 79060
e-mail: naumko@ukr.net; zankovuch@gmail.com

The crystal genesis of calcite from sulfur deposits of Prykarpattia is examined with consideration of the influence of crystal structure and mineral formation conditions on the morphology of polyhedra. Published data on methods for predicting the morphological importance of crystal faces are systematized, including the Donnay–Harker corrected reticular density approach (BFDH), the Hartman-Perdok periodic bond chain (PBC) vector method, surface energy estimation, and Shafranovsky's face symmetry criterion. The applicability of these methods to calcite is analyzed. It is shown that geometrical methods based solely on reticular density do not always adequately reproduce the real morphology, whereas approaches that account for periodic bond chains and surface energies are more physically substantiated. Samples from sulfur deposits display a wide spectrum of simple forms: the pinacoid {00.1}, the prism {10.0}, a series of rhombohedra, scalenohedra, and hexagonal dipyramids, among which {02.1}, {40.1}, and {21.1} are habit-defining. The observed morphological diversity is explained by the combined effect of structural factors (the mixed ionic–covalent character of the Ca²⁺–CO₃²⁻ bond, spatial features of the R3C space group, and PBC vectors) and the physicochemical conditions of crystallization. The influence of impurities, particularly Li⁺, on the stabilization of specific faces and modification of crystal habit is considered. Directions for further research are outlined, including the study of rare forms and the quantitative evaluation of face ratios in different genetic types of deposits.

Key words: calcite, crystal genesis, crystal morphology, reticular density, PBC vectors, surface energy, crystal habit, sulfur deposits, Prykarpattia.

Дата першого надходження статті до видання: 25.01.2026
Дата прийняття статті до друку після рецензування: 23.03.2026
Дата публікації (оприлюднення) статті: 29.05.2026