

ISSN 2078-6220

**МІНЕРАЛОГІЧНИЙ
ЗБІРНИК**

№ 66

Випуск 1

2016

**MINERALOGICAL
REVIEW**

N 66

Issue 1

Published since 1947

**МІНЕРАЛОГІЧНИЙ
ЗБІРНИК**

№ 66

Випуск 1

Виходить з 1947 р.

**Ivan Franko
National University of Lviv**

**Львівський національний
університет імені Івана Франка**

2016

Друкується за ухвалою Вченої Ради
Львівського національного університету
імені Івана Франка
(протокол № 25/9
від 28.09.2016 р.)

Свідоцтво про державну реєстрацію
серія КВ № 14604-3575Р від 29.10.2008 р.,
перереєстровано як фахове видання України
(наказ Міністерства освіти і науки України
№ 747 від 13.07.2015 р.)

Опубліковано матеріали Десятих наукових читань імені академіка Євгена Лазаренка, присвячені різноманітним аспектам мінералогії та геохімії України й інших регіонів. Наведено також розділ “Історія науки”.

Materials of the academician Yevhen Lazarenko Tenth Scientific Readings deals with the various aspects of mineralogy and geochemistry of Ukraine and other regions, as well as 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, проф. *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*; габлітований д-р, проф. *Я. Приек* (Польща); канд. геол.-мін. наук, доц. *Л. Скаун*; 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.evgenia@gmail.com

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. 13,6.
Тираж 120 прим. Зам.

© Львівський національний
університет імені Івана Франка,
2016

UDC 549:001-057.4(477/-924.52)

**ON THE STATUS OF IMPLEMENTATION
OF PLANNED AND STARTED BY YEVDHEN LAZARENKO
SCIENTIFIC WORKS ON MINERALOGY OF UKRAINE
AND THE CARPATHIAN-BALKAN MOUNTAIN SYSTEM**

O. Matkovskiy, Ye. Slyvko

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

The state of implementation of the conceived and initiated by Yevhen Lazarenko scientific works on mineralogy of Ukraine and the Carpathian-Balkan mountain system has been analysed. The results of research on the topic “Mineralogy of the Ukrainian SSR (1978) are presented, as well as the following regional mineralogical works on the territory of the country. The plans of the scientist concerning mineralogical reports on mineralogy of Ukraine have been partially implemented during long work on the preparation of “Mineralogical Encyclopaedia of Ukraine”. The work on the summary of mineralogy of the Carpathian region has been completed – during 1990–2014 five books of the series “The Minerals of the Ukrainian Carpathians” have been published. And the book “Minerals of the Carpathians” has been published in 2002 in Prague. It contains the first published synthesis description of the minerals discovered in the Carpathian region as well as the features of the major mineral objects of individual countries participating in the Carpathian-Balkan Geological Association. This work confirms a partial implementation of Yevhen Lazarenko's plans regarding the creation of the mineralogical encyclopaedia of Carpathian-Balkan mountain system.

Key words: Yevhen Lazarenko, mineralogy of Ukraine, mineralogy of the Ukrainian Carpathians, the encyclopaedia of mineralogy, mineralogical dictionary.

Yevhen Lazarenko planned the creation of a monographic summary on mineralogy of Ukraine and mineralogical dictionary-digest of Carpathian-Balkan mountain system in the second half of the twentieth century during the Lviv period of life and creativity. The idea first appeared after the appearance of three monographs on mineralogy of the three Ukrainian regions – igneous complexes of the Western Volyn [29], sedimentary rocks of the Precarpathians [11] and different geological rocks of the Transcarpathians [19]. These books have been highly appreciated by the geological community. They confirmed the importance of the regional mineralogical investigations of both theoretical and applied view. These works showed the following: regional mineralogical studies provide the key to decrypt the geological history and the physical and chemical changes of minerals and mineral associations, due to which this history can be restored. Such studies are one of the main preconditions for forecasting, prospecting and evaluation of mineral deposits; they are the source of comprehensive informa-

tion on minerals on the basis of which the scientists develop mineralogical theories and laws.

Regional mineralogical researches are closely related to the doctrine of typomorphism of minerals, which plays an important role in clarifying the context of the constitution and properties of minerals with the conditions of their formation and in the solution of some applied problems. At that time, particularly regional mineralogical researches and study of typomorphism of minerals started to purchase special value for Ukraine, because the almost complete section of the Earth's crust presents on its territory, almost all the major geological structures of the European continent are available as well as rocks and mineral deposits, diverse in age and composition. By that time, there were many scientific papers devoted to the geology of Ukraine. However, many aspects of the geological structure, magmatism, lithogenesis, metamorphism, ore genesis and prospects of ore content were unresolved or controversial. The results of the first synthesis regional mineralogical studies of the three regions of Ukraine showed that mineralogical data are of great importance in order to solve these issues. That's why Ukrainian mineralogists started at the end of 1960-ies the implementation of important long-term research topics of national importance "Mineralogy of Ukraine".

Initially it was assumed that the main purpose of this theme will be the creation of a monographic mineralogical description of the mineral deposits and rocks of Ukraine. However, in 1969, the initiator of the theme and its first supervisor Yevhen Lazarenko moved to Kiev, and two performers of the theme – Oksana Vynar and Pavlo Vovk – switched in 1970-ies from the University to another job, so the scope of research was limited. The main focus was on (a) detailed study of individual rock-forming, accessory and ore-forming minerals, (b) mineralogy of some practically interesting geological objects, and (c) mineralogy of celestial objects – meteorites.

Mineralogists of the Lviv University performed work in close collaboration with a number of industrial geological organizations (Zakarpatska, Lvivska, Pravoberezhna, Voroshylohradska Exploration Expeditions and mine "Volynskiy", on the basis of which the Unity "Zahidkvarssamotsvity" ("West-Quartz-Gems") was created) and research institutions of the Academy of Sciences of the Ukrainian SSR (Institute of Geological Sciences, Institute of Geochemistry and Physics of Minerals, Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals) and the Ministry of Geology of the Ukrainian SSR (Institute of Mineral Resources).

The main research results during the first five years (with guidance and participation of Yevhen Lazarenko) is described in numerous scientific articles and summarized in five monographs, devoted to the mineralogy of Podillya [10], mineralogy and petrography of the Chyvchyny Mountains in the Ukrainian Carpathians [17], mineral-forming fluids and parageneses of minerals in the pegmatites of so-called pocket type [31], lithogenesis of the Precarpathians sulphur deposits [12] and mineralogy and genesis of Volynian chamber pegmatites [20].

The research results of the following five years are presented in numerous papers and summarized in today forgotten scientific report on the theme "Mineralogy of the Ukrainian SSR" (Lviv, 1978), which is stored in the collections of the Mineralogy Department and the scientific library of Lviv University. Top performers of the theme and writing the report: Professor, head of Mineralogy Department Orest Matkovskiy

(scientific supervisor), senior researcher Ulyana Fenoshyn (executive in charge of the research), Professor, head of the Petrography Department Oleksandr Bobriyevych, Associate Professors of the Mineralogy Department Zbigniew Bartoszynski and Anhelina Yasynska, Associate Professor of the Petrography Department Vitaliy Khmelivskiy, senior researcher Eduard Yanchuk, assistants of the Petrography Department Claudia Kalyuzhna and Eugene Rybachok. Also engineering and technical personnel takes part in the researches and writing of the report: head of laboratory Vasyl Makarov, head of the cabinet Marilena Hotyeyenkova, senior engineer Natalia Razumyeyeva, engineer Vira Sokolova, senior laboratory assistants Liliya Bon' and Volodymyr Stepanov.

The scientific report contains introduction, analytical review, justification of work, eight chapters, conclusions, list of references. Such topics have been analyzed in the report on the basis of a large factual material, mostly private, as well as literary: (a) typomorphism of native gold, carbonado-like diamond, baddeleyite, columbite and garnets, (b) monograph synthesis of glauconite, (c) mineralogy of Burshtyn manganese deposit, (d) metasomatic processes in pocket pegmatites of Volyn region, and in the Upper-Buh fault zone of the Ukrainian shield, (e) mineralogical characteristic of meteorites that fell on the Ukrainian territory.

In the section “Typomorphism of Carpathian Gold”, Orest Matkovskiy and Anhelina Yasynska described in sufficient detail the chemical composition, morphology and physical properties of native gold from the native gold mineralization of the Alpine and Late Alpine time and placer mineralization – ancient (Soymulski and Slobidski conglomerates) and Quaternary. The possible indigenous sources of alluvial gold have been proposed and its genesis has been identified. Impressive are the data about the structure (anatomy) of gold, based on precision, unique at that time, electron microscopic studies (Fig. 1, 2), as well as numerous definitions of absolute hardness value of the mineral. These data indicate the heterogeneity of the internal structure and composition of native gold. The most informative typomorphic characteristics of gold are its morphology, gold fineness, trace elements, some physical properties and mineral associations.

The results of native gold research are given in numerous articles, partly – in the second part of the monograph “Geology and Useful Minerals of the Ukrainian Carpathians” [2] and almost entirely – in the first book of the series “Minerals of the Ukrainian Carpathians” – “Simple Substances, Tellurides and Sulphides” [24].

In the section “Some Typomorphic Features of Carbonado-like Diamonds and Baddeleyite From Titanium-bearing Placers and Columbite From Carbonatites”, Zbigniew Bartoszynski presented the results of joint research with scientists of the Institute of Mineral Resources. These data are partly presented in the articles “Electron Microscopic Study of Flattened, Heavily Deformed Diamonds From Placers of Ukraine” [1]; “Baddeleyite From Titanium-bearing Placers” [34] and “Typomorphic Features of Columbite” [14].

Electronic-microscopic study of deformed and flat polycrystalline diamonds from placers attracts the attention. Diamonds are composed of identical crystallites, which can be different polymorphic modifications of carbon. They may be of shock-metamorphic origin.

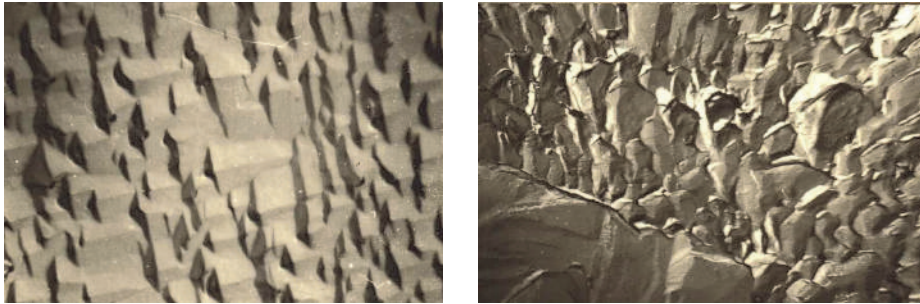


Fig. 1. Electron microscopic images of placer gold etching surface (Slobidski conglomerates); $\times 15\ 000$ (according to V. Makarov, 1978).

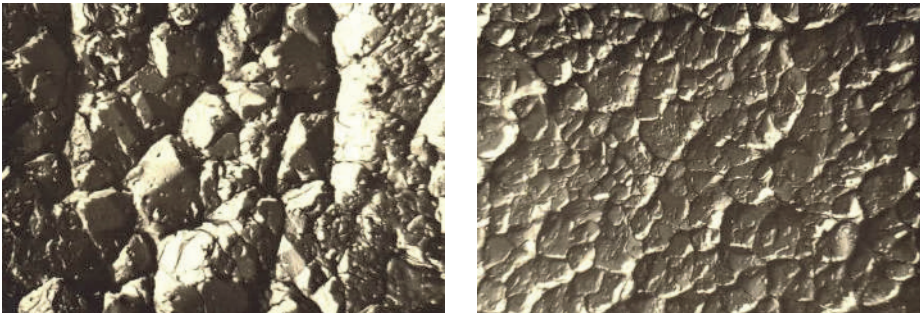


Fig. 2. Electron microscopic images of placer gold etching surface (alluvial deposits of the Lyuchka-river basin); $\times 15\ 000$ (according to V. Makarov, 1978).

The results of goniometric investigations of baddeleyite and columbite are of great importance. Baddeleyite grains only from alluvium of Irsha-river (Zhytomyr region) were suitable for goniometric study. It was found that habit faces on the crystals are presented by pinacoids $\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$ and rhombic prisms $\{110\}$ and $\{011\}$. Four morphological types of crystals have been identified according to the degree of development of the separate simple forms. Also the chemical composition, structure and physical properties of baddeleyite have been investigated. According to these data, the primary genesis and age of the mineral can be different.

Thirty one simple forms have been found on columbite crystals, most of them have been discovered for the first time. Also the unit cell parameters, infrared spectra and chemical composition of the mineral have been studied. Data from these studies of columbite are given in the monograph “Mineralogy of the Azov Region” [22], however, there is no picture of crystal in it, and it is quite specific, although represented by only an apical part (Fig. 3).

The next section of the report, “Typomorphism of Garnets”, contains the characteristic of pyrope garnets from Volyno-Podillya and Azov regions (by Oleksandr Bobriyevych) and almandine-spessartine garnets from the Carpathian region (by Orest Matkovskiy). Almandine-spessartine garnets are described in sufficient detail in some scientific articles, and in the fourth book of the series “Minerals of the Ukrainian Carpathians” – “Silicates” [28]. Some publications are devoted also to pyrope garnets, but, unfortunately, there are no generalizing works.

Described report contains the synthesis by pyrope garnets of Ukraine performed for the first time. Pyrope garnets from terrigenous rocks of different age, from breccias of Volyno-Podillya region, sandstones of the Azov region and some indigenous rocks have been investigated. Places of finds of garnets are described, and grain size, their colour, index of refraction, unit cell parameters, density, chemical composition and content of minerals are characterized. The conclusions of practical importance have been made: on the territory of Ukraine, particularly in Volyn and Azov regions, low-Cr pyrope (up to 5 % Cr_2O_3) is common, and its composition fully complies with low-Cr pyrope from Yakut kimberlites. Also high-Cr pyrope with knorringite mineral (8–14 % Cr_2O_3) has been found there in a small quantity, as well as garnets of grossular-almandine-pyrope composition close to the composition of garnets from xenoliths of eclogites in Yakut kimberlites.

The existence of pyrope in ultrabasic alkaline rocks of platform type has been proved for the first time for Ukraine.

Almost monographic section “Glaucanite, Its Composition, Structure and Properties” (by Ulyana Fenoshyn) is the largest by volume. It contains four subsections: 1 – the state of knowledge of glaucanite; 2 – mineral distribution in different age sediments of the Volyno-Podillya, the Dnieper-Donets basin, the Carpathian mountains and Crimea; 3 – typomorphic features of glaucanite; 4 – genesis of glaucanite and prospects of its use. The results of these studies have only partially been covered in numerous articles, and the first synthesis of glaucanite from different Ukrainian regions has been made in the report. It is based mainly on own thorough mineralogical studies of the chemical composition of the mineral, its structure, physical and physico-chemical properties and on the critical analysis of data received by predecessors. Granular glaucanite is the most common, it structurally relates to mixed-layered formations, composed of unsettled intercalation of montmorillonite and micaceous layers. The number of montmorillonitic layers (layers that swell) in this glaucanite varies widely – from 5 to 20 %, which leads to variability in the morphology and physical properties of the mineral.

Extremely important are the data about the practical use of glaucanite. The conclusion emphasises the suitability of glaucanitic sands or its concentrates for the production of volumetric-coloured cellular silicate concrete and brick, coloured slate, cement, plaster, very efficient adsorbents of radioactive isotopes of Co, Sr, Cs and surfactants. The ability to use of glaucanite flour as a stimulator of growth and yield of buckwheat, barley, winter wheat, corn, etc is proven. Feasibility study on one of the most promising territories has been performed, and the estimated reserves of 230 million tonnes of glaucanite have been determined. According to preliminary data, on this site it is possible to construct ore mining and processing enterprise with the annually capacity 90–540 thousand tonnes of ore and 50–200 thousand tons of concentrate.

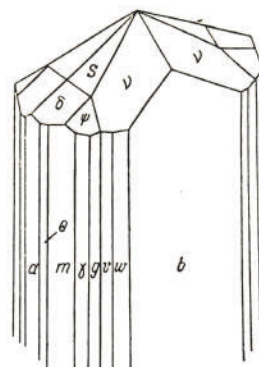


Fig. 3. The habit of columbite crystals from carbonatites of Azov region – idealized model of half of the crystal based on gnomostereographic projection (according to Z. Bartoszyński, 1978).

Closest to a monograph is the section “Minerals of Manganese of Burshtyn Deposit” (by Vitaliy Hmelivskiy and Eduard Yanchuk), which consists of four subsections. The geological-genetic features of the deposit are described, as well as petrographic and petrochemical characteristic of manganese-bearing rocks. Mineralogy of manganese carbonates and minerals of oxidized manganese ores have been studied. It has been shown according to chemical, X-ray and thermal studies, that the main mineral of carbonate manganese ores is the manganocalcite, occasionally rhodochrosite, also kutnahorite is possible; oxidized ores contain birnessite, and rancieite and todorokite are rarely available. The results of these studies were covered in numerous articles, partly in the monograph “Manganese Ores of Ukraine” [13] as well as in the prepared by Eduard Yanchuk doctoral thesis “Mineralogy of Manganese in the Carbonate Manganese Ores Deposits Oxidized Zone” [37]. Unfortunately, premature death prevented the execution of the plans.

The sixth section “Metasomatic Mineral Formation in the Chamber Pegmatites and in the Precontact Zone of Host Rocks” (by Claudia Kalyuzhna) contains two subsections: 1 – feldspathic metasomatic rocks in pegmatites; 2 – sectorial twinning of plagioclase from gabbro-syenites. In the first subsection, differently manifested metasomatic changes in pegmatites have been analyzed. The formation of two types of metasomatites has been connected with these changes: the most intensively manifested albite metasomatic rocks (albitized pegmatites) and common potash feldspar metasomatic rocks (K-feldspathic pegmatites). Interesting and important is the first discovered in these pegmatites mineral – celadonite, which fills the cavities in quartz and K-feldspar and develops as a secondary mineral by biotite and K-feldspar. The second subsection is devoted to the rather peculiar sectorial twinning of plagioclase from a hybrid rock, formed on the contact of granites and mafic rocks. The researcher determined the number of plagioclase and twinning laws.

In the seventh section, “The Peculiarities of Mineralogy of the Upper-Buh Fault Zone Rocks” Eugene Rybachok characterized quantitatively the mineral composition of red micaceous gneissous granites, garnet-micaceous and sillimanite-micaceous with garnet Chudново-Berdychivski granites, migmatites by charnockitic and Chudново-Berdychivski granitoids, garnet-micaceous tektonites. Rock-forming minerals – feldspar, mica, garnet, sillimanite and cordierite – are briefly described. Accessory minerals are represented by zircon, monazite, apatite, titanite, ore minerals – by molybdenite and antimonite.

The final, eighth section “Mineralogy of Meteorites” (by Anhelina Yasynska) contains four subsections: 1 – the structural features of meteorites; 2 – mineral composition of meteorites; 3 – characteristics of new meteorites; 4 – some contemporary issues of cosmic mineralogy. Scientist studied the composition and properties of minerals from meteorites that fell on the territory of Ukraine (*Richky, Knyahynya, Chervonyi Kut, Yurtuk*). The mineralogical characterization of new meteorites is presented for the first time – *Andrijivka* and *Horlivka*. The researcher suggested genetic classification of inclusions in minerals of meteorites and lunar rocks. She analyzed a number of modern aspects of cosmic mineralogy: signs of shock metamorphism and their classification; patterns of distribution of chemical elements in glasses and crystals of the chondrule-forming minerals; the similarities and differences of shock metamorphism in

terrestrial, meteoritic and lunar minerals. The results of these studies are published in numerous papers.

The important conclusions are presented at the end of the report. It is proved on the example of certain minerals and regions that the results of the regional mineralogical research and especially research of minerals' typomorphism are important indicators of genetic information. They can be used during the exploration and quantification of mineral resources. Typomorphic features for a number of minerals play a crucial role in the quality assessment of mineral raw materials.

The idea of creating a summary on mineralogy of Ukraine Yevhen Lazarenko embodied in Kyiv. At the Institute of Geological Sciences, which he chaired, the Department of Regional and Genetic Mineralogy was created. The scientist together with a group of young researchers (mainly graduates of Geological Faculty of the Lviv University) led an active regional mineralogical research in such important industrial regions of Ukraine, as Donbas, Kryvyi Rih and Azov regions. Within a relatively short time, new monographic reports on the editorship and authorship of Ye. Lazarenko appeared: "Mineralogy of the Donets Basin" [8, 9] "Mineralogy of the Kryvyi Rih Basin [21] and "Mineralogy of the Azov Region" [22]. These books have received high praise by famous Russian mineralogists – professor Anatoly Ginzburg [3] and the Russian academician Nikolai Yushkin [38]. They noted that in 60–80-ies of XX century in the former USSR there was well-known Lviv-Kyiv regional mineralogical school of Yevhen Lazarenko, which conducted a systematic study of the minerals of Ukraine. Therefore, the Ukrainian shield, the Carpathians, the Donbas, Crimea, i.e., all of Ukraine, became the most thoroughly mineralogically studied region of the USSR. Topomineralogical data for selected geological regions of Ukraine are summarized in a series of very detailed books that are regularly published under the leadership of Lazarenko [38].

Serious illness and premature death of Yevhen Lazarenko in 1979 prevented his true intent concerning publication of monographic reports on mineralogy of Ukraine. However, this idea did not remain without attention of his disciples and followers. With their active participation in the 1990 the book "Minerals of Ukraine: Brief Guide" (edited by academician Mykola Shcherbak) has been published [25]. Data on minerals of Ukraine, available at that time, are very briefly summarizes in it. The Handbook also analyzes the minerals that have been discovered in Ukraine, and then interpretation is given. The following categories of minerals have been distinguished:

- new mineral species and varieties;
- recommended to be excluded from the mineralogical nomenclature;
- understudied and therefore not well justified as new;
- those that have earned the right of synonyms;
- minerals-mixtures, which were previously considered or provided new;
- anticipated new minerals;
- unnamed poorly understood.

The book states that at the beginning of 1988 about 680 mineral species and varieties have been determined in the rocks of Ukraine with different level of reliability, including about 70 minerals that are diagnosed inaccurate, insufficient or unreliable.

The intent of the acad. Ye. Lazarenko has changed somewhat during the years of Ukraine's independence, in the early twenty-first century. Volodymyr Pavlyshyn initiated the preparation of the encyclopaedic edition of mineralogy of Ukraine, which was discussed during the life of the academician. Volodymyr Pavlyshyn, the then President of the Ukrainian Mineralogical Society, initiated in 2001 (with the support of Stanislav Dovhyi and the assistance of a number of Ukrainian state and public organizations) the preparation of the five-volume edition "Mineralogical Encyclopaedia of Ukraine" (MEU). The editorial board of MEU, headed by S. Dovhyi (editor), V. Pavlyshyn (scientific editor) and O. Zinchenko (executive secretary), and even the editorial boards of the individual volumes have been established. It all began with the creation of database on minerals of Ukraine. On their basis, V. Pavlyshyn prepared to discuss the dictionary of MEU (Kyiv, 2001, manuscript) – it was a list of about a thousand terms that are scheduled to be placed in the encyclopaedia. The editorial board has developed a scheme of descriptions of the articles. And the completion of the preparation of the first volume was nearing. However, due to inertia and irresponsibility of some authors and financial difficulties the publication was frozen.

But the initiators of this edition are still actively working; they collect new information and generalize it. Evidence of this are publications on new minerals of Ukraine [4], the mineral kingdom of Ukraine [32], the general features of the mineral composition of the Ukrainian geological formations [33], the database and the chronology of the discovery of minerals in the Ukrainian bowels [5, 6], mineralogy of Ukraine in the context of mineralogy of the world [7].

V. Pavlyshyn, S. Dovhyi, and O. Zinchenko adapted own and literature data, as well as the materials obtained from the Ukrainian mineralogists. On this basis, they drew up the inventory of minerals of Ukraine, which in late 2006 had nearly 1 200 titles. The researchers classified them in accordance with mineralogical classification of Karl Hugo Strunz (version dated 10.07.2006, website Webmineral.com) following the recommendations of the International Mineralogical Association (IMA) regarding the separation of minerals in mineral species and varieties, discredited or approved by the Commission on new minerals and mineral names of the IMA. Among well-known in Ukraine minerals there were 894 mineral species, approved by the IMA. The amount of minerals, discovered in Ukraine, but not approved as a separate species was 51, the amount of varieties of mineral species – 252. The researchers compared the relative distribution of mineral classes in the Earth's crust and in Ukraine [32]. These data have been included in published in 2009 textbook "Fundamentals of Mineralogy of Ukraine" (authors O. Matkovskiy, V. Pavlyshyn, Ye. Slyvko) [18]; it actually became the first monographic summary of mineralogy of Ukraine. Of course, the authors comparatively briefly described in the textbook only the most common and important minerals, as is required by the educational process.

In early 2012 the database of the minerals of Ukraine (DBMU) already contained 963 names of minerals that are approved by IMA as an independent mineral species. About 100 different minerals and phases found in DBMU as such, known in Ukraine, however, have no certain status. Some of them with different status (not approved by IMA, group names, intermediate names of isomorphous series, etc.) are included in the modern international databases – MinDat, Mineralogy Database, etc. [6].

Recently the scientists of M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NASU, headed by academician Oleksandr Ponomarenko, actively work on the creation of MEU. This is evidenced by two recent publications in "Mineralogical Journal" (Ukraine), which relate to the regulation of the nomenclature and Ukrainian names of mineral species in connection with the preparation of the "Mineralogical Encyclopaedia of Ukraine". In the first publication, Oleksandr Ponomarenko and Hanna Kulchytska noted that, despite all the troubles of today, the number of known in Ukraine minerals is growing steadily and now reaches about 1 000. However, not all minerals described in the national literature, have been approved by special commissions of IMA as a separate mineral species. Therefore, when preparing MEU, it is necessary to determine again the well-known in Ukraine minerals in accordance with changes in the nomenclature of their groups [35]. In the second publication the authors – Oleksandr Ponomarenko, Hanna Kulchytska and Darya Chernysh – noted that the unification of Ukrainian names of the minerals is also important during the preparation of the encyclopaedia. It is indispensable for the creation of electronic databases of minerals, search engines and automated processing of information [36]. Thus, the preparation of the encyclopaedia has moved, and it is hoped that the book will be published.

In a little better condition (though not in this form, as it was planned) is another idea of Yevhen Lazarenko – the creation of "Mineralogical Encyclopaedia of Carpathian-Balkan Mountain System". First, it should be a mineralogical dictionary. Yevhen Lazarenko initiated its preparation at the first meeting of the Commission of Mineralogy and Geochemistry of the Carpathian-Balkan Geological Association (CBGA), which took place at Lviv University in 1961. The scientist gave examples of descriptions of all components of the dictionary [15], and the representatives of the countries participating in CBGA supported this idea. The third session of the Commission (Kyiv, 1975) have decided to call this guide "Mineralogical Encyclopaedia of Carpathian-Balkan Mountain System". Yevhen Lazarenko prepared the principles of compiling and the final layout of the encyclopaedia; they were cited in the published materials of this meeting [16]. However, according to the known reasons, this plan was not implemented. Instead, it was decided first to prepare and publish mineralogical reports for individual countries, due to different mineralogical study of individual regions of the countries participating in CBGA.

In Ukraine, the preparation of such report was begun by the followers of Yevhen Lazarenko, mostly his former students. Now all the information on mineralogy of the Ukrainian Carpathians is completed – five books of the series "Minerals of the Ukrainian Carpathians" have been published. The first book of the series – "Simple Substances, Tellurides and Sulphides" [24] was published in 1990, the second – "Oxides, Hydroxides, Fluorides, Chlorides and Iodides" [23] – in 1995, the third – "Borates, Arsenates, Phosphates, Molybdates, Sulphates, Carbonates, Organic and Colloid Minerals" [26] – in 2003, the fourth – "Silicates" [28] – in 2011, the fifth – "Processes of Mineral Formation" [27] – in 2014.

In the epilogue of the fifth book [27] and in the special publication [30], the researchers briefly reviewed the status and future perspectives of mineralogical studies in the Ukrainian Carpathians. Significant prospects for further studies of the mineralogy of the region associate with using the latest modern methods of mineral substance

analyzing. On special attention deserve, first of all, currently the least known products of hypergenesis, technogenesis and contemporary mineral formation. The greatest prospects for the discovery of minerals, not previously known in the region, including new, are connected today primarily with them.

The book "Minerals of the Carpathians" [39] was printed in Prague in 2002; it contains the general description of minerals, discovered in the Carpathian region, and characteristic of the most important mineral objects from individual countries-members of CBGA. This work was partially developed the idea of Yevhen Lazarenko about mineralogical encyclopaedia of Carpathian-Balkan mountain system.

REFERENCES

1. Бартошинский З. В. Электронно-микроскопические исследования уплощенных сильно деформированных алмазов из россыпей Украины / З. В. Бартошинский, В. А. Макаров, Ю. А. Полканов // Минерал. сб. – 1977. – № 31, вып. 2. – С. 53–55.
2. Геология и полезные ископаемые Украинских Карпат. Ч. 2 / М. П. Габинет, Я. О. Кульчицкий, О. И. Матковский, А. А. Ясинская. – Львов : Вища школа, 1977. – 218 с.
3. Гинзбург А. И. Основные проблемы и задачи региональной минералогии / А. И. Гинзбург // Минерал. журн. – 1983. – Т. 5, № 2. – С. 18–27.
4. Зінченко О. В. Нові мінерали України / О. В. Зінченко // Зап. Укр. мінерал. т-ва. – 2007. – Т. 1. – С. 100–108.
5. Зінченко О. В. Мінерали України. База даних / О. В. Зінченко, В. І. Павлишин, А. В. Васинюк // Зап. Укр. мінерал. т-ва. – 2011. – Т. 8. – С. 96–98.
6. Зінченко О. В. Хронологія відкриття мінералів у надрах України / О. В. Зінченко, В. І. Павлишин, А. В. Васинюк // Мінерал. зб. – 2012. – № 62, вип. 1. – С. 31–37.
7. Кульчицька Г. Мінералогія України в контексті мінералогії світу / Г. Кульчицька, В. Павлишин // Мінерал. зб. – 2014. – № 64, вип. 1. – С. 25–32.
8. Лазаренко Е. К. Минералогия Донецкого бассейна. Ч. 2 / Е. К. Лазаренко, В. И. Павлишин, Б. С. Панов. – Киев : Наук. думка, 1975. – 502 с.
9. Лазаренко Е. К. Минералогия Донецкого бассейна. Ч. 1 / Е. К. Лазаренко, Б. С. Панов, В. И. Груба. – Киев : Наук. думка, 1975. – 254 с.
10. Лазаренко Е. К. Мінералогія Поділля / Е. К. Лазаренко, Б. І. Сребродольський. – Львів : Вид-во Львів. ун-ту, 1969. – 346 с.
11. Лазаренко Е. К. Мінералогія осадових утворень Прикарпаття / Е. К. Лазаренко, М. П. Габінет, О. П. Сливко. – Львів : Вид-во Львів. ун-ту, 1962. – 482 с.
12. Літогенез сірчаних родовищ Прикарпаття / В. І. Колтун, І. Т. Роскош, Ю. М. Сеньковський, А. А. Ясинська. – К. : Наук. думка, 1972. – 156 с.
13. Марганцевые руды Украины / [Е. Ф. Шнюков, Г. Н. Орловский, Н. А. Панченко, В. Т. Погребный, В. А. Хмелевский, Э. А. Янчук]. – Киев : Наук. думка, 1993. – 172 с.

14. Марченко Е. Я. Типоморфные особенности колумбита / Е. Я. Марченко, З. В. Бартошинский, Р. Г. Сизова // *Минерал. сб.* – 1977. – № 31, вып. 1. – С. 71–74.
15. Материалы Комиссии минералогии и геохимии КБГА № 1 / [Под ред. Е. К. Лазаренко]. – Львов : Изд-во Львов. ун-та, 1961. – 235 с.
16. Материалы Комиссии минералогии и геохимии КБГА № 3 / [Под ред. Е. К. Лазаренко]. – Киев : Наук. думка, 1977. – 125 с.
17. Матковский О. И. Минералогия и петрография Чивчинских гор (Украинские Карпаты) / О. И. Матковский. – Львов : Изд-во Львов. ун-та, 1971. – 224 с.
18. Матковский О. Основы мінералогії України : [підручник] / О. Матковський, В. Павлишин, Є. Сливко. – Львів : Видавн. центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2009. – 856 с.
19. Минералогия Закарпатья / Е. К. Лазаренко, Э. А. Лазаренко, Э. К. Барышников, О. А. Малыгина. – Львов : Изд-во Львов. ун-та, 1963. – 614 с.
20. Минералогия камерных пегматитов Волини / [Е. К. Лазаренко, В. И. Павлишин, В. Т. Латыш, Ю. Г. Сорокин]. – Львов : Вища школа, 1973. – 360 с.
21. Минералогия Криворожского бассейна / [Е. К. Лазаренко, Ю. Г. Гершойг, Н. И. Бучинская и др.]. – Киев : Наук. думка, 1977. – 544 с.
22. Минералогия Приазовья / [Е. К. Лазаренко, Л. Ф. Лавриненко, Н. И. Бучинская и др.]. – Киев : Наук. думка, 1980. – 432 с.
23. Минералы Украинских Карпат. Оксиды, гидроксиды, йодиды, фториды / [Отв. ред. Н. П. Щербак]. – Киев : Наук. думка, 1995. – 140 с.
24. Минералы Украинских Карпат. Простые вещества, теллуриды и сульфиды / [Отв. ред. Н. П. Щербак]. – Киев : Наук. думка, 1990. – 152 с.
25. Минералы Украины. Краткий справочник / [Отв. ред. Н. П. Щербак]. – Киев : Наук. думка, 1990. – 408 с.
26. Мінерали Українських Карпат. Борати, арсенати, фосфати, молібдати, сульфати, карбонати, органічні мінерали і мінералоїди / [Гол. ред. О. І. Матковський]. – Львів : Видавн. центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2003. – 344 с.
27. Мінерали Українських Карпат. Процеси мінералоутворення / [Гол. ред. О. І. Матковський]. – Львів : Видавн. центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2014. – 854 с.
28. Мінерали Українських Карпат. Силікати / [Гол. ред. О. І. Матковський]. – Львів : Видавн. центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2011. – 520 с.
29. Мінералогія вивержених комплексів Західної Волині / [Є. К. Лазаренко, О. І. Матковський, О. М. Винар та ін.]. – Львів : Вид-во Львів. ун-ту, 1960. – 510 с.
30. Мінералогія Українських Карпат: стан і перспективи / О. І. Матковський, І. М. Наумко, П. М. Білоніжка, Л. З. Скакун // *Зап. Укр. мінерал. т-ва.* – 2014. – Т. 11. – С. 3–10.
31. Мінералоутворюючі флюїди та парагенезиси мінералів пегматитів заноришевого типу України / [Відп. ред. В. А. Калюжний]. – К. : Наук. думка, 1971. – 216 с.
32. Павлишин В. І. Мінеральне царство України / В. І. Павлишин, О. В. Зінченко, С. О. Довгий // *Зап. Укр. мінерал. т-ва.* – 2006. – Т. 3. – С. 121–124.

33. Павлишин В. І. Загальні особливості мінерального складу геологічних утворень України / В. І. Павлишин, О. В. Зінченко, С. О. Довгий // Мінерал. журн. – 2007. – Т. 29, № 2. – С. 5–18.
34. Полканов Ю. А. Бадделеит титаноносных россыпей / Ю. А. Полканов, З. В. Бартошинский, Е. В. Лейе // Минералогия осадочных образований. – 1974. – Вып. 1. – С. 76–82.
35. Пономаренко О. М. Упорядкування номенклатури мінеральних видів у зв'язку з підготовкою “Мінералогічної енциклопедії України” / О. М. Пономаренко, Г. О. Кульчицька // Мінерал. журн. – 2015. – Т. 37, № 2. – С. 3–12.
36. Пономаренко О. М. Упорядкування українських назв мінеральних видів у зв'язку з підготовкою Мінералогічної енциклопедії України / О. М. Пономаренко, Г. О. Кульчицька, Д. С. Черниш // Мінерал. журн. – 2015. – Т. 37, № 3. – С. 3–14.
37. Янчук Е. О. Мінералогія марганцю зони окислення родовищ карбонатних марганцевих руд : Автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра геол.-мін. наук / Янчук Едуард Олександрович. – Львів, 1994.
38. Юшкин Н. П. Топомінералогія / Н. П. Юшкин. – М. : Недра, 1982. – 288 с.
39. Minerals of the Carpathians / [Ed. by S. Szakall]. – Prague : Granit, 2002. – 480 p.

*Стаття: надійшла до редакції 16.01.2016
прийнята до друку 05.09.2016*

ПРО СТАН РЕАЛІЗАЦІЇ ЗАДУМАНИХ І РОЗПОЧАТИХ ЄВГЕНОМ ЛАЗАРЕНКОМ НАУКОВИХ ПРАЦЬ З МІНЕРАЛОГІЇ УКРАЇНИ ТА КАРПАТО-БАЛКАНСЬКОЇ ГІРСЬКОЇ СИСТЕМИ

О. Матковський, Є. Сливко

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

Проаналізовано стан реалізації задуманих і розпочатих Євгеном Лазаренком наукових праць з мінералогії України та Карпато-Балканської гірської системи. Висвітлено результати досліджень за темою “Мінералогія Української РСР” (1978), а також наступних регіонально-мінералогічних робіт на території країни.

Плани Є. Лазаренка стосовно мінералогічного зведення з мінералогії України частково реалізовано під час тривалої роботи над підготовкою “Мінералогічної енциклопедії України”. Свідченням цього є публікація таких видань, як “Мінерали України. Краткий справочник” за редакцією акад. М. Щербака (1990), “Основы мінералогії України” О. Матковського, В. Павлишина та Є. Сливко (2009), а також численних статей мінералогічного спрямування у вітчизняних і зарубіжних журналах.

Завершено роботу над зведенням з мінералогії Карпатського регіону – протягом 1990–2014 рр. опубліковано п'ять книг з циклу “Мінерали Українських Карпат”. У 2002 р. у Празі вийшла друком книга “Minerals of the Carpathians”, у якій уперше наведено узагальнений опис мінералів, виявлених у Карпатському регіоні, та схарактеризовано найважливіші мінеральні об'єкти окремих країн-учасниць Карпато-Балканської геологічної асоціації. Цією працею частково реалізовано задум Євгена Лазаренка щодо мінералогічної енциклопедії Карпато-Балканської гірської системи.

Ключові слова: Євген Лазаренко, мінералогія України, мінералогія Українських Карпат, мінералогічна енциклопедія, мінералогічний словник.

УДК 553.494:553.087(477.42)

ГЕОЛОГІЯ ТА ОСОБЛИВОСТІ РУДОКОНЦЕНТРАЦІЇ НА ПЕРСПЕКТИВНОМУ ТОРЧИНСЬКОМУ РОДОВИЩІ ІЛЬМЕНІТУ

**М. Комський¹, О. Ремезова², О. Яременко², Т. Охоліна²,
С. Василенко²**

¹*Державна комісія з експертизи геологічних проектів та кошторисів,
вул. Кутузова, 18/7, 01133 м. Київ, Україна
E-mail: nkom@i.ua*

²*Інститут геологічних наук НАН України,
вул. Олесь Гончара, 55 б, 01601 м. Київ, Україна
E-mail: titania2305@i.ua*

Схарактеризовано особливості геологічної будови Торчинського залишкового родовища ільменіту, розвинутого по розшарованому тілу габроїдів (Володарськ-Волинський масив, Житомирська обл.). Виявлено залежність між концентрацією ільменіту в товщі кори звітрювання та рельєфом її поверхні.

Ключові слова: ільменіт, залишкове родовище, габроїди, кора звітрювання, суфозія, гіпсометрія поверхні, Володарськ-Волинський масив, Український щит.

Торчинське залишкове родовище ільменіту, друге в Україні за запасами, розташоване в лівобережній частині середньої течії басейну р. Тетерів, на межі Радомишльського, Коростишівського й Черняхівського районів Житомирської області, у південно-східній частині Володарськ-Волинського масиву основних порід. Складний розподіл рудних мінералів на родовищі зумовив характерну для нього зональну будову. Під час виконання геологорозвідувальних робіт такі особливості будови родовища, як і закономірності його формування, належним чином не досліддили. А це дало би змогу розробити раціональну технологію освоєння як цього, так і подібних об'єктів, особливо з огляду на те, що в Україні досі розробляли головню ільменітові розсипи, а поклади в корі звітрювання (КЗ) відпрацьовували фрагментарно. Тому Торчинське родовище цікаве і для науковців, і для виробників, оскільки його розроблення слугуватиме розвиткові мінерально-сировинної бази вітчизняної титанової галузі. З такого погляду дослідження закономірностей будови й умов формування КЗ у межах Торчинського родовища можуть стати поштовхом для виявлення нових перспективних площ збагаченої титаном кори звітрювання.

Значний внесок у розвиток учення про рудоносні КЗ зробили співробітники ІГЕМ АН СРСР (нині РАН) Б. Богатирьов, І. Гінзбург, А. Нікітіна, І. Рукавішнікова, Д. Сапожніков, А. Слукін та ін. [1–3, 10, 18]. Однак титаноносні КЗ залишилися поза їхньою увагою. Окремим особливостям будови й рудоносності кір

звітрювання присвячені праці [2, 14, 16]; Ю. Бурмін проаналізував будову титаноносних КЗ різних регіонів світу – Волині, Тургайського прогину й Австралії [4, 6]. У працях [5, 21 та ін.] описано зв'язок титанового зруденіння в КЗ району Роузленд (Австралія) з рудопроявами в материнських габроїдах та схарактеризовано різні профілі кір звітрювання. Проводять також дослідження щодо освоєння нових об'єктів залишкового типу, зокрема в Австралії [22, 23].

В окремих працях акцентовано увагу на значенні родовищ кір звітрювання для розвитку мінерально-сировинної бази України [8] та Росії [12], однак, як і раніше, у них мало уваги приділено геології залишкових родовищ титану. З'ясовано, що більшість елювіальних родовищ титану Волинського титаноносного району приурочена до площинних КЗ пізньопалеозойського–кайнозойського етапу [11], їхній вік визначено як досередньоярський. Виявлено залежність ступеня збереженості КЗ від рельєфу [7].

Власне Торчинське родовище, відкрите у 1950-х роках, уперше описали Н. Рубан і В. Дусяцький. Протягом 1970–1980-х років його розвідували геологи Житомирської ГРЕ Г. Проскурін та С. Швайберов. Інформацію щодо родовища можна знайти у фондових матеріалах геологорозвідувальних робіт того часу.

Торчинське родовище елювіальних титанових руд приурочене до КЗ габроїдів коростенського комплексу, якими складене моноклінальне розшароване тіло площею 160 кв. км, кут падіння 2–12° на схід. Підстильними породами є габро-анортозити Володарськ-Волинського масиву, які контактують з габроїдами на заході, а на сході наявний контакт з гранітами коростенського комплексу. За складом, структурою та фізичними властивостями у тілі габроїдів розрізняють три пачки: нижню (лейкогабро-норити), середню (габро-норити) і верхню (мангерити – калішпатовмісні габро-норити). Ці породи мають різну зернистість та певні особливості мінерального складу, тому звітрюються по-різному.

Уважають, що безпосередньо в межах родовища на рівень ерозійного зрізу виведені нижня й центральна пачки. У центральній виділяють два горизонти: нижній, збагачений ільменітом, і верхній, збагачений титаномангнетитом. Зазначають, що вміст рудних мінералів у центральній пачці становить 5–8, інколи до 25 %, вміст апатиту – 3–6 %. Однак наголосимо, що серед наявних у фондових матеріалах аналітичних результатів ми не знайшли підтвердження цих даних.

Рудне тіло на Торчинському родовищі простежено за простяганням з півночі на південь на 11,6 км за ширини 9 км. Воно представлене рудними скупченнями в КЗ каолінітового профілю. Кора, як зазначено, утворилася тут по габро-норитах, монцо-габро-норитах і лейкогабро-норитах у південно-східному ендоконтакті Володарськ-Волинського масиву основних порід. У межах родовища верхня частина КЗ, звичайно найбільша за потужністю (у середньому 7 м), каолінітова, нижче поступово переходить у жорст'яно-глинисту й жорст'яну (2,7 м). Так само поступово жорст'яні породи донизу переходять у тріщинуваті й інтенсивно звітрені габроїди.

У верхньому горизонті КЗ переважає каолініт з домішкою монтморилоніту. У жорст'яній частині кори до каолініту й монтморилоніту додаються інші глинисті мінерали – хлорити й гідролюди. Вони з різною інтенсивністю замістили первинні мінерали (польові шпати, піроксени, олівін) в уламках корінних порід і ще нижче – у звітрених габроїдах. Сліди звітрювання (за даними силікатних

аналізів та перерахунками на нормативні мінерали) у вигляді продуктів окиснення, імовірно, магнетиту, частково – закисного заліза зі зруйнованих піроксенів і олівіну (табл. 1, 2) виявлено й у материнських кристалічних породах.

Таблиця 1

Хімічний склад (середнє значення, масова частка у відсотках) та деякі фізичні властивості кристалічних порід і кори звітрювання Торчинського родовища

Параметри	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	53,16	53,92	51,40	52,86	47,75	44,01	48,06	43,34	48,76
TiO ₂	1,06	1,34	3,25	2,05	3,44	4,22	4,20	7,00	1,37
Al ₂ O ₃	20,69	17,11	14,11	16,81	15,08	19,69	18,10	22,55	27,64
FeO _{зар}	7,88	10,11	13,33	10,95	15,48	17,87	13,40	13,98	7,96
Fe ₂ O ₃	2,13	2,47	3,55						
FeO	5,96	7,89	10,13						
MnO	0,05	0,05	0,08	0,11	0,13	0,11	0,13	0,10	0,04
MgO	2,54	3,61	3,31	2,22	1,04	0,76	0,98	0,71	0,69
CaO	8,30	7,38	6,93	6,34	5,50	0,96	4,56	0,69	1,19
Na ₂ O	3,51	3,34	3,08	3,24	2,67	0,24	2,28	0,26	0,30
K ₂ O	1,17	1,48	1,77	1,56	1,75	1,42	1,53	1,00	1,07
P ₂ O ₅	0,31	0,33	0,90	0,67	1,87	0,46	1,13	0,24	0,46
В.п.п.	1,07	1,07	1,47	2,42	3,59	8,28	4,50	8,95	9,53
δ, г/см ³						1,37		1,43	
d, г/см ³						2,68		2,80	
f, %						50,51		48,46	
K _p						1,04		1,00	
n	55	18	49	23	11	6	22	18	17

Примітки: 1 – габро-анортозити; 2 – калішпатовмісні лейкократові габро-норити; 3 – монцо-габро-норити; 4 – інтенсивно звітрені кристалічні породи у підшві КЗ; 5, 6 – горизонти східного флангу родовища; 5 – жорств'яний, 6 – каолінітовий; 7, 8 – горизонти західного флангу родовища; 7 – жорств'яний, 8 – каолінітовий; 9 – “вторинні каоліни”; FeO_{зар} – залізо загальне у формі FeO; δ – об'ємна маса скелету породи; d – густина; f – пористість; K_p – коефіцієнт пористості; n – кількість аналізів.

Середній вміст ільменіту в КЗ, за даними геологорозвідувальних робіт (Прокурин, 1970; Швайберов, 1984), становить 139,1 кг/м³ (блоки з запасами категорії В).

Як зазначено вище, характерною рисою родовища є виразна зональність у продуктивності КЗ. Особливо чітко це простежено в її найбагатшій – каолінітовій частині. Крім того, вміст ільменіту в західній частині родовища значно вищий, ніж у східній (рис. 1, див. табл. 1, 2). Тут же зосереджені всі блоки запасів високих категорій, тоді як блоки з позабалансовими запасами розташовані в східній частині. Якщо в каолінітовому горизонті східної частини родовища середній вміст ільменіту становить 30–40 кг/т (зрідка до 60 кг/т), то в західній частині цей показник перевищує 80 кг/т, а подекуди досягає 120, 170 і навіть 200 кг/т.

Характерно, що в районі родовища й поблизу нього (у тім числі в його західній, найпродуктивнішій частині) рудних габроїдів нема, що засвідчили виконані у значному обсязі розшукові й розвідувальні роботи.

Таблиця 2
Середній нормативний вміст мінералів у кристалічних породах
і корі звігрювання Торчинського родовища (див. табл. 1)

Мінерали	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Плагіоклаз	66	55	45	50	34	3	31	2	4
Калішпат	7	8	10	7	9	3	6	0	0.5
Кварц	4	5	5	9	8	11	9	9	8
Олівін	1	0	0						
Ортопіроксен	16	21	21						
Клінопіроксен	3	7	9						
Піроксен + олівін	20	28	30	9	6	3	2	1	1
Апатит	1	1	2	2	4	1	3	1	1
Ільменіт	1,3	1,6	3,9	4	7	8	8	13	3
Рутил	0,2	0,3	0,8						
Магнетит	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Гематит	1	1	2	0	0	0	0	0	0
Лімоніт	0	0	0	8	10	11	8	8	6
Каолініт				0,1	2	23	6	35	39
Гідромусковіт				0,1	1	13	5	13	16
Хлорит				1	6	8	7	3	4
Монтморилоніт				10	14	15	16	15	18

Примітки: номер плагіоклазу з порід групи 1 – 53, групи 2 – 48, групи 3 – 40; розрахункові норми глинистих мінералів: каолініт – $\{2\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2\}$; гідромусковіт – $\{5\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + 3\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{SiO}_2\}$; хлорит – $\{3\text{H}_2\text{O} + 4(\text{FeO}, \text{MgO}) + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_2\}$; монтморилоніт – $\{6\text{H}_2\text{O} + (\text{Na}_2\text{O}, \text{CaO}) + 1,1(\text{FeO}, \text{MgO}) + 5\text{Al}_2\text{O}_3 + 24\text{SiO}_2\}$.

Торчинське родовище унікальне в тому сенсі, що воно є винятково залишковим – руди КЗ не успадковували рудних скупчень з корінних кристалічних порід (їх там просто нема). Однак чітко визначено: 1) наявна виразна просторова рудна зональність у КЗ без такої в кристалічних породах; 2) на території родовища нема збагачених ільменітом корінних порід; 3) вміст ільменіту в КЗ незвично високий. Ці факти суперечать один одному і тому вражають.

Геологи, які розвідували родовище, намагалися залучити до їхнього пояснення гіпотезу про різний склад материнських габроїдів на західній і східній площах. На їхню думку, габроїди на заході містять підвищені концентрації ільменіту, тоді як габроїдам на сході властива титаномагнетитова мінералізація, а щодо ільменіту вони порівняно бідні.

Якщо ґрунтуватися на концепції жорсткого успадкування рівнями вмісту залишкових мінералів у КЗ їхніх концентрацій у корінних материнських породах, то наведена думка видається справедливою, фактично єдиною можливою. Водночас наявний величезний масив аналітичних даних цього не підтверджує.

Усе наведене треба якось пояснити. Якщо високі концентрації залишкових рудних мінералів у КЗ не обов'язково повинні успадковувати такі в материнських породах і можуть формуватися якось по-іншому, то чи не поширюється подібне явище на інші території? Отже, ця проблема безпосередньо стосується прогнозування й розшуків нових рудних об'єктів.

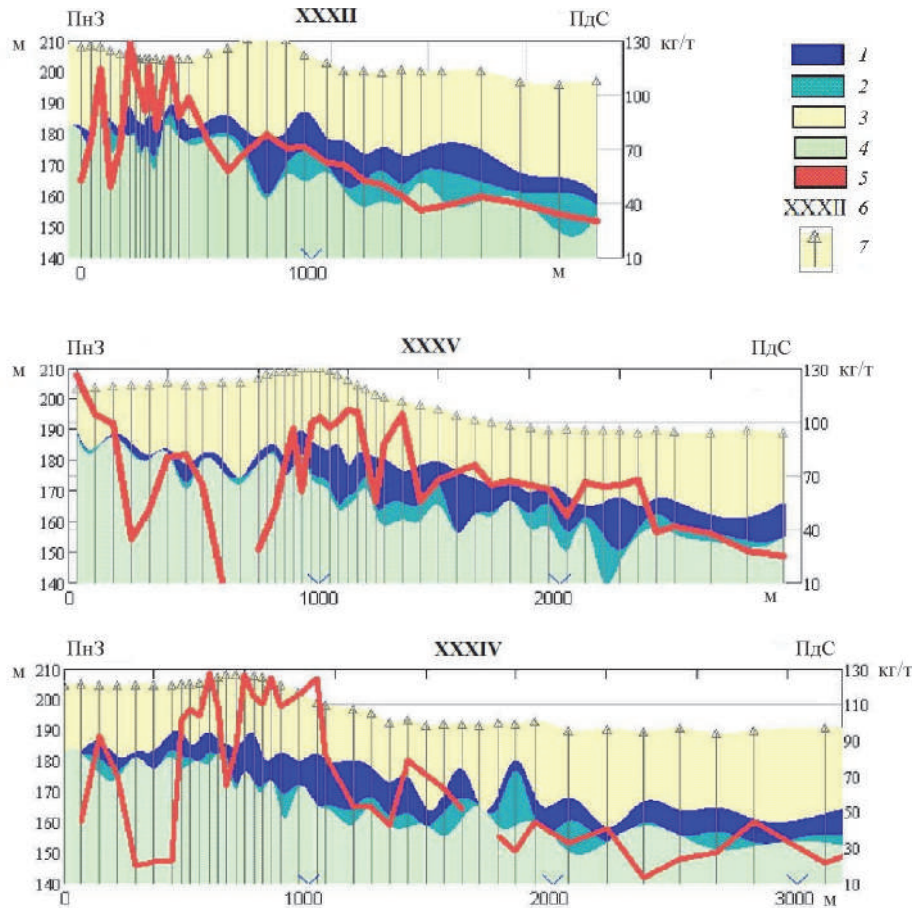


Рис. 1. Геологічні розрізи Торчинського родовища ільменіту:

1 – каолінітова частина КЗ; 2 – жорстк'яно-глиниста частина КЗ; 3 – перекривні відклади; 4 – материнські габро-норити; 5 – вміст ільменіту; 6 – номер профілю; 7 – розвідувальні свердловини. Ліва шкала – висота на рівнем моря; права шкала – вміст ільменіту; горизонтальна вісь – відстань від першої свердловини за профілем.

На розрізах, побудованих навхрест простяганню родовища (див. рис. 1), відразу ж привертає увагу помітне підвищення в західному напрямі і рельєфу денної поверхні, і поверхні покрівлі КЗ. І це характерно для всього родовища. Тож виявляється, що високі концентрації ільменіту приурочені до краю підняття й до його схилів. Отже, розташоване в західній частині підняття визначає просторову рудну зональність родовища. Ще яскравіше цю тенденцію видно на рис. 2, де на графіку показано згладжені залежності між висотою покрівлі КЗ та потужністю кори (крива 1), вмістом ільменіту в підстильних звітрянних габроїдах (крива 2) і вмістом ільменіту в каолінітовій частині КЗ (крива 3). З рис. 2 випливає, що концентрації рудного компонента у звітрянних материнських породах (під жорстк'яним горизонтом КЗ) розподілені інакше, ніж такі концентрації в каолі-

нітовому горизонті. Якщо в зниженій східній частині успадкування корою розподілу ільменіту в габроїдах ще помітно, то вище по схилу підняття кореляції між відповідними кривими концентрацій зовсім нема. І там, де концентрація ільменіту в каолінах найвища, у габроїдах вона навпаки, знижується.

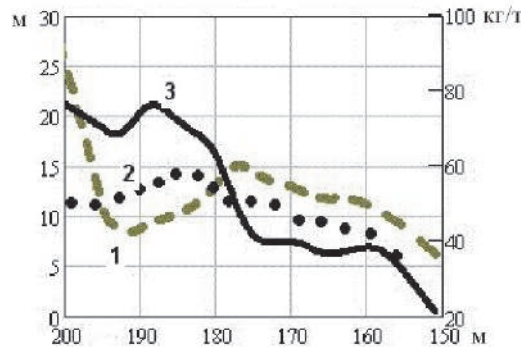


Рис. 2. Залежність між висотою залягання покрівлі КЗ Торчинського родовища та потужністю КЗ (крива 1, ліва шкала), вмістом ільменіту у звітних габроїдах (2, права шкала, $n = 1\ 059$) і каолінітовому горизонті (3, права шкала, $n = 478$).

Криві згладжено за п'ятиметровими інтервалами; n – кількість середньозважених за свердловинами значень у каолінітовому горизонті за аналітичними даними геологорозвідувальних робіт Житомирської ГРЕ (1970–1984).

З наведеного випливає, що високий вміст ільменіту в західній частині родовища – на піднятті і його схилах – ніяк не відображає вмісту його в материнських породах. Тому можна зробити висновок, що просторова рудна зональність ніяк не пов'язана з підстильними материнськими породами. Правомірність такого висновку досить висока, оскільки він ґрунтується на дуже великому аналітичному матеріалі.

Збільшення потужності КЗ на схилах підняття (див. рис. 2), порівняно із власне підняттями та зниженими територіями, – явище відоме [13]. Його зафіксовано в різних місцях Східноєвропейської платформи, у тім числі на Українському щиті [15]. Пояснюють це явище, зазвичай, тим, що на схилах (у місцях перепаду палеогіпсометричних позначок) є найсприятливіші умови для глибокого проникнення активних вадозних вод. З нашого погляду, зростання потужності КЗ на схилах є наслідком не тільки глибшого проникнення вадозних вод, а й інтенсифікації екзогенних процесів загалом і короутворення, зокрема. Однак і ерозія КЗ на схилах виявлена інтенсивніше, що, звичайно, порушує цю нібито струнку картину.

На наведених розрізах (див. рис. 1) помітно ще одну особливість. Часто, хоч і не завжди, підвищені концентрації ільменіту в каолінах тяжіють до “кишень” – локальних знижень підшви кори, які, відповідно, супроводжуються її роздуваннями в цих місцях. Такі “провали” підшви кори трапляються на родовищі і на схилах підняття, і в східній частині – за межами підняття. Відомо, що подібні “кишені” зі збільшенням потужності КЗ характерні для зон тектонічних порушень, де роздробленість і підвищена проникність кристалічних порід сприяють

збільшенню амплітуди їхнього промивання, посиленню процесів короутворення і формуванню, зрештою, заглибленої структурної КЗ.

На підставі викладеного доходимо висновку, що збагачення КЗ ільменітом на краю підняття і його схилах, а іноді й над зонами тектонічних порушень може бути пов'язане з інтенсивністю короутворювальних процесів. Для ідентифікації цих процесів ми розділили всі аналітичні дані з фондових матеріалів на дві групи за висотою залягання покрівлі КЗ. За граничну обрано висотну позначку 175 м. Обидві групи порівнювали для того, щоб з'ясувати, у чому полягає відмінність КЗ на схилі і власне піднятті від КЗ за межами підняття.

На рис. 3 зображено криві розподілу вмісту ільменіту у габроїдах родовища загалом (лінія 1, вміст мінералу обчислювали за вмістом TiO_2 за даними силікатного аналізу), у габроїдах під КЗ з позначками покрівлі нижче 175 м (лінія 2, за даними безпосереднього визначення ільменіту – аналізи, виконані для підрахунку запасів), у габроїдах під КЗ з позначками покрівлі вище 175 м (лінія 3) і в каоліновому горизонті КЗ з позначками покрівлі нижче 175 м (лінія 4).

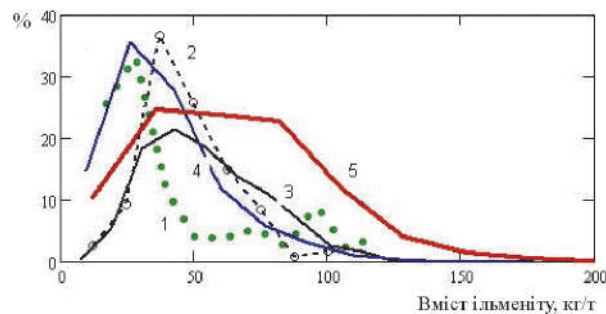


Рис. 3. Розподіл вмісту ільменіту в породах Торчинського родовища:

1 – габроїди ($n = 133$); 2 – під КЗ з позначками покрівлі нижче 175 м ($n = 120$); 3 – під КЗ з позначками покрівлі вище 175 м ($n = 939$); 4 – каоліновий горизонт, позначки покрівлі нижче 175 м ($n = 996$); 5 – каоліновий горизонт, позначки покрівлі вище 175 м ($n = 1468$).

Зазначені криві мають більш-менш однаковий характер і утворюють єдиний ансамбль, з якого явно випадає лінія 5 – крива розподілу вмісту ільменіту в каоліновому горизонті КЗ з позначками покрівлі вище 175 м. Помітно сильний розкид даних і виразне зміщення вправо, у бік високого вмісту рудного компонента. Характер кривих 1–4 цілком підтверджує зроблені вище висновки про порівнянню однорідність за вмістом ільменіту материнських габроїдів на території родовища, а також дані (наприклад, [17]) про незмінність або незначні зміни вмісту ільменіту в процесі утворення КЗ каолінового профілю. Крива 5 разюче суперечить цим відомостям, так що стосовно ільменіту різниця між каолінами в межах підняття в контурі родовища та іншими проаналізованими вибірками безумовна.

На рис. 4 відображено деякі показові діаграми за результатами силікатного аналізу проб із КЗ обох “висотних” груп. На рис. 4, в параметр R – це сума оксидів лужних земель, лугів і мангану. Ці оксиди наявні в польових шпатах (луги, CaO), піроксенах (CaO , MgO , MnO), у глинистих мінералах (крім каолініту). У

глинистих породах оксиду Al_2O_3 найбільше в каолініті, у габроїдах – у польових шпатах, інколи – в аутигенних глинистих мінералах. Втрати під час прожарювання пов'язані, головню, з виділенням кристалізаційної води, якої найбільше в каолініті.

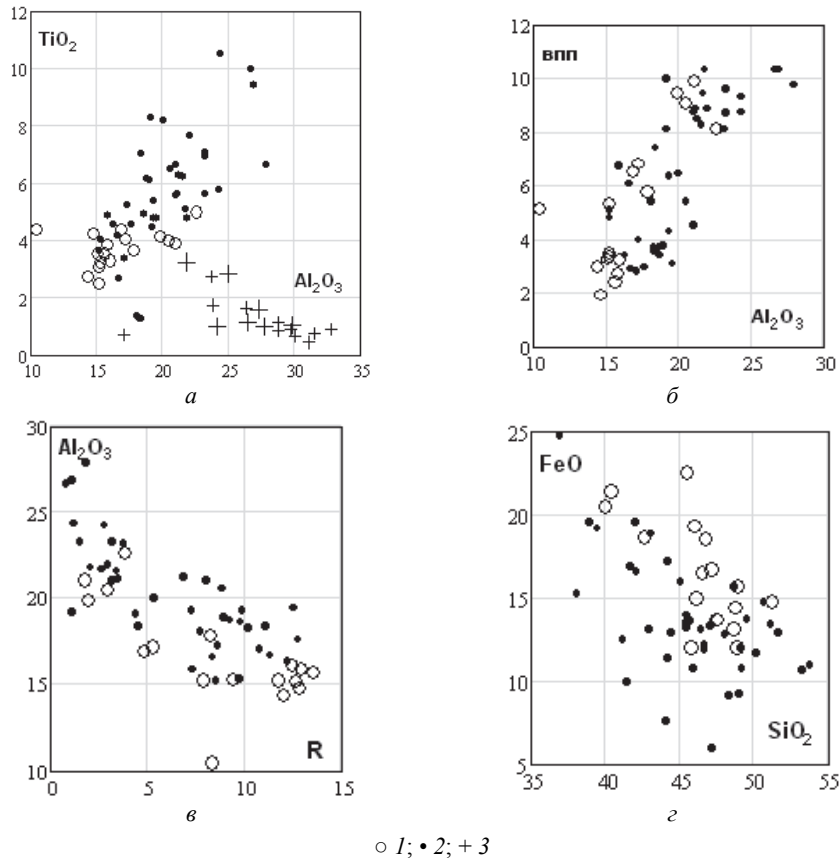


Рис. 4. Діаграми хімічного складу порід (масова частка у відсотках) кори звітрювання Торчинського родовища (без поділу за горизонтами):

1 – кора звітрювання, покрівля нижче 175 м ($n = 17$); 2 – кора звітрювання, покрівля вище 175 м ($n = 39$); 3 – “вторинні каоліни” (без поділу за висотою покрівлі КЗ) ($n = 18$); $R = \text{MnO} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$.

З наведених діаграм видно, що суттєва різниця між породами КЗ нижньої й верхньої частин полягає тільки у вмісті TiO_2 . Наявні також деякі відмінності у складі порід (як і за даними табл. 1), пов'язані з інтенсивнішими процесами звітрювання (каолінізацією) на краю підняття і його схилах, порівняно зі східною низиною. Однак такими невеликими відмінностями пояснити значну різницю у вмісті титану (ільменіту) неможливо.

Показовим у цьому сенсі є рис. 4, а, з якого видно значне збільшення вмісту TiO_2 за набагато меншого рівня нагромадження глинозему. Імовірно, зв'язок між цими оксидами парагенетичний, суттєву роль у зростанні вмісту титану відіграє

інший процес, який, як і каолінізація, посилюється в межах підняття. Водночас на цій діаграмі помітно ще одну особливість: низка фігуративних точок сформувала другу “гілку”, симетрично протилежну до основного тренда. Тож є група порід, у яких зростання вмісту глинозему супроводжується зниженням концентрації TiO_2 . Цю групу порід, яким притаманний найменший вміст ільменіту і найбільший – каолініту, ми навели в табл. 1 і 2 окремо, назвавши їх умовно (до остаточного з'ясування) вторинними каолінами. Зазначимо, що у складі цієї групи наявні взірці з каолінового горизонту, причому з обох “висотних” рівнів (тому на рис. 4, б–г аналізи цих взірців не показано). Описувані породи можуть бути безпосередньо пов'язані з формуванням високих концентрацій ільменіту в КЗ на схилах, про що йтиметься нижче.

Загалом суттєвих відмінностей у речовинному складі порід КЗ обох “висотних” рівнів, якими можна було б пояснити помітні розбіжності у вмісті TiO_2 , не виявлено.

Те саме стосується гранулометричного спектра порід – двох груп каолінітових утворень і жорств'яно-глинистих порід. Можна тільки зазначити, що в межах підвищеної частини території гранулометричні спектри всіх цих порід більше диференційовані. Особливо це стосується алевритових і дрібнозернистих частинок, що знову ж таки зумовлено активнішою дезінтеграцією уламків корінних порід, та про суттєві розбіжності не йдеться.

Отже, постає питання: що стало причиною контрастного нагромадження ільменіту в КЗ піднятої частини території, порівняно з опущеною? Наведемо хід наших міркувань.

З наведених матеріалів випливає, що ільменіт нагромаджувався залишковим способом, а решта мінералів були вилучені.

Вилучення всіх інших мінералів означає і вилучення каолініту, інакше контрастного нагромадження залишкового ільменіту не відбуватиметься. Тому і чисто хімічне звітрювання теж відпадає, оскільки, як переконливо доведено у праці [17], каолініт практично не розкладається за кліматичних умов формування КЗ каолінітового профілю. Відтак, не утворюються розчинені сполуки алюмінію, які могли б виноситися. У протилежному випадку в зоні розкладання каолініту чи поряд з нею формувалися б латеритні утворення і боксити, а їх тут нема, як і вільних оксидів алюмінію загалом.

Залишається механічне винесення (у тім числі каолініту), причому не поверхневими водами, оскільки ільменіт є в усій товщі кори. “Внутрішнє” механічне винесення крізь товщу практично не проникних каолінів уявити собі, на перший погляд, узагалі не можливо.

Залучимо до наших міркувань ще часову координату – подивімося на ситуацію в геоісторичному аспекті. Кожна ділянка каолінової породи, як і всі сусідні, не завжди була такою, як є нині. Це була кристалічна порода, яка поступово руйнувалася звітрюванням і врешті-решт перетворилася на жорству. Такий процес охоплював і сусідні ділянки – послідовно, спочатку верхні, а з розвитком звітрювання на глибину – щораз глибші. Коли верхні ділянки вже перетворювались на каолін, нижні ще тільки ставали жорствою.

Висока водопроникність жорств'яних порід – явище вже цілком реальне. Тож реально уявити й активний рух у них води.

Що вища швидкість рухомої води, то активніше відбувається розкладання первинних мінералів з утворенням глинистих часток. Швидше привносяться водневий іон і розчинений кисень (активні агенти за умов каолінового короутворення), інтенсивніше виносяться продукти розкладання – розчинені лужні землі й луги, частково кремнезем і закисне залізо, хоча частина Fe^{2+} у цьому разі переходить у Fe^{3+} і втрачає рухомість [9].

У разі найвищого напору вод у жорстк'яному горизонті з'являються умови для прояву суфозійних процесів. Суфозія – це механічне винесення з товщі породи тонких глинистих часток рухомими підземними водами. Якщо відбувається винесення твердих (глинистих) частинок, то це механічна суфозія, якщо розчинених солей – то хімічна, якщо і тих, і інших – то суфозія змішаного типу. Умови перебігу суфозійних процесів такі:

1) порода повинна мати неоднорідний гранулометричний склад: великі пори, утворені великими частинками (наприклад, уламками кристалічних порід), повинні вільно пропускати дрібні (звичайно глинисті) частинки, які, відтак, здатні виноситися. Тому жорстк'яні породи – це якраз сприятливе середовище;

2) напір води в породі повинен бути достатньо високим. Уважають, що гідравлічний градієнт повинен перевищувати одиницю. Так звану розмивну швидкість – критичну швидкість підземних вод, за якої починається рух частинок певного розміру, – оцінюють по-різному. Звичайно в літературі (наприклад, [19]) можна знайти спеціальні таблиці, у яких наведено розмивну швидкість води для частинок різного розміру (табл. 3).

Таблиця 3

Розмивна швидкість води для частинок різного розміру,
за даними Д. Джастіна

Розмір частинок, мм	Розмивна швидкість, м/хв	Розмір частинок, мм	Розмивна швидкість, м/хв
5,0	13,23	0,10	1,83
3,0	10,37	0,08	1,67
1,0	5,91	0,05	1,31
0,8	5,30	0,03	1,04
0,5	4,18	0,01	0,59
0,3	3,08		

Наведені в таблиці дані добре апроксимує формула

$$f(X) = (5,906X^{0,504} - 0,0017) : 60,$$

де $f(X)$ – розмивна швидкість, м/с; X – розмір частинок, мм.

За [17], розмір зерен каолініту коливається від $< 0,0005$ до $0,01-0,03$ мм, у середньому становить $0,0005$ мм. За наведеною формулою можна обчислити швидкість для частинок різного розміру: $0,005$ мм – $0,0068$ м/с, $0,001$ мм – $0,003$ м/сек, $0,0005$ мм – $0,0021$ м/сек, $0,0001$ мм – $0,0009$ м/сек. Зазначимо, що у водорясні періоди швидкість води у жорстк'янистих породах могла перевищувати 2 мм/сек.

Напір води та її рухомість у проникних жорстк'яних породах були найінтенсивнішими якраз на схилах і на краю підняття, особливо в разі наявності тут зон

тріщинуватості. Тобто процеси суфозійного винесення активізувалися там, де процеси короутворення виявлялися найсильніше.

Можна припустити, що темпи активної суфозії збігаються з темпами утворення глинистих мінералів в уламках порід. У цьому разі вона сприяє збільшенню проникності породи й подальшій інтенсифікації всього процесу – з руйнуванням і вилученням усіх мінералів породи, крім найстійкіших. У нашому випадку стійким є ільменіт (у КЗ розмір його часток становить, зазвичай, десятки частки міліметра).

Коли ж звітрювання охоплює глибші кристалічні породи і наступний їхній шар перетворюється на жорстку, то сюди ж поступово зміщується і водний потік, а на вищому рівні (так би мовити, на старому місці) він з часом слабшає, і порода поступово “заростає” глинистою речовиною, повільно перетворюючись на каолінову.

До моменту, коли потік з заданої ділянки жорсткої породи починає переміщуватися вниз, ця ділянка вже збіднена всіма компонентами, порівняно з ільменітом. Природно, що утворена згодом у цьому місці каолінова порода успадкує такий стан (в іншому випадку вона нічим не відрізнятиметься від каолінової КЗ за межами підняття). Так що підвищена кількість “нерухомого” ільменіту (і, можливо, тільки вона) відобразить тут уже не тільки й навіть не стільки рівень його вмісту в материнських породах, скільки інтенсивність суфозійного процесу.

Твердих доказів щодо висловлених положень у нас нема. Суфозія, звичайно, повинна сприяти порівняному “потоншенню” товщі, у якій вона відбувається. Однак тут же, на схилах, активізуються всі інші агенти звітрювання, збільшується їхня вертикальна амплітуда, що приводить, навпаки, до “потовщення” кори. Сукупний ефект буде ситуативним.

Можливо також, що зазначена вище друга “гілка” фігуративних точок на рис. 4, а (саме зі зворотною залежністю в розподілі Al_2O_3 й TiO_2) є свідченням наявності ділянок (лінзи, прошарки) винесеного й перевідкладеного суфозійного (вторинного) каоліну, збідненого ільменітом. Та в цьому ще треба переконатися й водночас з’ясувати, чому і як відбувається тут нагромадження мангану.

Отже, єдине конкретне речовинне підтвердження суфозійних процесів у КЗ на схилі й на піднятті, яке в нас є, – це високий (порівняно з низинними ділянками) вміст стійкого щодо звітрювання ільменіту. Зрозуміло, що наведені міркування ще треба детально доводити й розвивати, однак уже можна зробити такі попередні висновки.

1. Запропоновано пояснення просторової рудної зональності Торчинського родовища. Причиною формування в КЗ його західної, піднятої частини високих концентрацій ільменіту, не адекватних його вмісту в материнських габроїдах, є суфозійні процеси.

2. Ці процеси відбувалися на схилі підняття в жорсткій частині КЗ в епоху її формування.

3. Явище суфозійно-залишкового рудоутворення (щодо стійких до звітрювання рудних мінералів у КЗ) можливе, напевно, не тільки на Торчинському родовищі. Якщо його виявлять в інших місцях, то можна буде декларувати виді-

лення суфозійно-залишкового типу зруденіння в корах звітрювання. Здається, що зазначене рудоутворення можливе в разі поєднання таких сприятливих умов:

- формування КЗ на материнських породах, хоча б трохи збагачених будь-якими цінними стійкими мінералами (зовсім не обов'язково до промислово-значущого рівня). У випадку габроїдів це ільменіт (наприклад, Торчинське родовище) або ільменіт і рутит, на гранітних породах – циркон, монацит, ортит, у зв'язку з рідкіснометалевими гранітами або пегматитами – каситерит, колумбіт-танталіт, на лужних інтрузіях – циркон, монацит, колумбіт, бритоїт й інші мінерали рідкісних земель;
- наявність перепадів гіпсометричних (палеогіпсометричних) позначок залягання КЗ. Особливий інтерес становить КЗ на краю підняття фундаменту й на їхніх схилах;
- наявність у корінних породах під КЗ – як на схилах, так і на самому піднятті – зон тектонічних порушень (звісно, одночасно з першою умовою).

4. Пропонуємо виконати подібні дослідження для з'ясування всіх невирішених питань у межах масивів основних порід Коростенського й Корсунь-Новомиргородського плутонів, метасоматичних рідкіснометалевих гранітів Пержанського рудного поля, лужних інтрузивних порід Приазовського блока й рідкіснометалевих пегматитових поясів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Богатырев Б. А. Бокситорудные эпохи фанерозоя / Б. А. Богатырев, В. В. Жуков, Ю. Г. Цеховский // Геология рудных месторождений. – 2009. – Т. 51, № 6. – С. 508–519.
2. Бугельский Ю. Ю. Гидрогеохимия никеленосных кор выветривания и миграция никеля в современных экзогенных условиях / Ю. Ю. Бугельский // Никеленосные коры выветривания Урала. – М. : Наука, 1970. – С. 229–263.
3. Бугельский Ю. Ю. Развитие учения о рудоносных корах выветривания: И. И. Гинзбург и его школа / Ю. Ю. Бугельский, А. Д. Слукин, В. М. Новиков // Природные и техногенные россыпи и месторождения кор выветривания на рубеже тысячелетий : 12 междунар. совещ. по геологии россыпей и месторождений кор выветривания : тез. докл. – М., 2000. – С. 59–61.
4. Бурмин Ю. А. Геология металлоносных кор выветривания / Ю. А. Бурмин. – М. : Недра, 1984. – 237 с.
5. Бурмин Ю. А. Геохимия рудоносных кор выветривания / Ю. А. Бурмин. – М. : Недра, 1987. – 228 с.
6. Бурмин Ю. А. Эпохи корообразования и элювиальные россыпи / Ю. А. Бурмин. – М. : Недра, 1988. – 253 с.
7. Веклич М. Ф. Палеогеоморфология области Украинского щита / М. Ф. Веклич. – К. : Наук. думка, 1966. – 119 с.
8. Галецкий Л. С. Титанові руди України / Л. С. Галецький, О. О. Ремезова // Геолог України. – 2007. – № 3. – С. 51–61.

9. Гинзбург И. И. Вопросы энергетики реакций процессов выветривания некоторых алюмосиликатов / И. И. Гинзбург // Кора выветривания. – М. : Изд-во АН СССР, 1963. – Вып. 5. – С. 87–119.
10. Гинзбург И. И. Типы древних кор выветривания, формы их проявления и классификация / И. И. Гинзбург // Кора выветривания. – М., 1963. – Вып. 6. – С. 71–101.
11. Додатко А. Д. Древние коры выветривания и методы их изучения / А. Д. Додатко. – Днепропетровск : НГУ, 2004. – 106 с.
12. Значение месторождений кор выветривания в развитии МСБ России / Н. И. Орлова, Л. З. Быховский, Н. П. Воропаева [и др.] // Природные и техногенные россыпи и месторождения кор выветривания на рубеже тысячелетий : 12 междунар. совещ. по геологии россыпей и месторождений кор выветривания : тез. докл. – М., 2000. – С. 272–274.
13. Каледа Г. А. Изменчивость отложений на тектонических структурах / Г. А. Каледа. – М. : Наука, 1985. – 192 с.
14. Коры выветривания и связанные с ними полезные ископаемые / А. Д. Савко, Ю. Ю. Бугельский, В. М. Новиков [и др.]. – Воронеж, 2007. – 355 с.
15. Кузьманенко Г. О. Первинні каоліни північно-західної частини Українського щита : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. геол. наук / Кузьманенко Галина Олексіївна. – К. : Ін-т геологічних наук, 2014. – 23 с.
16. Петров В. П. Основы учения о древних корях выветривания / В. П. Петров. – М. : Недра, 1967. – 343 с.
17. Русько Ю. А. Каолинизация и каолины Украинского щита / Ю. А. Русько. – Киев : Наук. думка, 1976. – 157 с.
18. Сапожников Д. Г. О связи бокситов с корой выветривания / Д. Г. Сапожников, А. П. Никитина, А. Д. Слукин // Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии. – М., 1969. – Т. 1. – С. 213–225.
19. Справочник гидрогеолога. – М. : Госгеолтехиздат, 1962. – 616 с.
20. Тяпкин К. Ф. Системы разломов Украинского щита / К. Ф. Тяпкин, В. Н. Гонтаренко. – Киев : Наук. думка, 1990. – 184 с.
21. Force E. R. Geology of Titanium / E. R. Force // Min. Deposits. Geol. Soc. Am. – 1991. – Special Paper 259. – 112 p.
22. Herz N. Rutile and Ilmenite Placer Deposits Roseland District, Nelson and Amherst Counties, Virginia / N. Herz, L. E. Valentine, E. R. Iberall // Contrib. Econ. Geol. Geological Survey Bull. – 1970. – 1312-F. – 23 p.
23. Tear S. Resource Estimation of the Goondicum Ilmenite Deposit, SE Queensland, Australia / S. Tear, G. Lee, Ch. Desoe. – H&S Consultants Pty Ltd, 2014. – 121 p.

*Стаття: надійшла до редакції 15.04.2016
прийнята до друку 05.09.2016*

**GEOLOGY AND CHARACTERISTICS
OF ORE CONCENTRATION IN THE PROSPECTIVE
TORCHYNSKE DEPOSIT OF ILMENITE**

**M. Komskyi¹, O. Remezova², O. Yaremenko², T. Okholina²,
S. Vasylenko²**

¹*The State Commission on Expertise of Geological Projects and Budget,
18/7, Kutuzov St., 01133 Kyiv, Ukraine
E-mail: nkom@i.ua*

²*Institute of Geological Sciences of NASU,
55b, Oles Honchar St., 01601 Kyiv, Ukraine
E-mail: titania2305@i.ua*

The peculiarities of geological structure of Torchyn residual ilmenite deposit developed on the layered gabbroid body are examined. On the deposit, the lower and central zones of the body go to the erosion truncation that is reflected in the ilmenite and titaniferous magnetite distribution. The regularity of ilmenite concentration within the crust of weathering depending of its relief is shown.

It is marked the disparity of high ilmenite concentrations in the crust of weathering to the ore varieties of gabbroids in the layered series.

The highest ilmenite concentrations are characteristic for the relatively elevated parts of the crust of weathering. On the slopes, the partial decreasing of ilmenite content is taking place which is connected with the influence of wash-out of particles by underground waters. In conditions of the highest head of waters in the gross horizon it is real the manifestation of internal erosion – the mechanical removal from the stratum of rock the fine clay particles by underground waters that is allow to select the specific process of ore forming on this deposit.

Taking into account that this deposit is the second on the titanium reserves after Stremyhorod deposit, for the elaboration of the basis for its rational development it is need to research in details the connections of the relief of the crust of weathering, erosion processes in the different geological epochs and ilmenite content in area and in cut.

Key words: ilmenite, residual deposit, gabbroid, crust of weathering, suffusion, hypsometry of the surface, Volodarsk-Volynskyi massif, Ukrainian shield.

УДК 004.94:551.7:549.041.23:553.494.068.3(477.4)

ЦИФРОВІ СТРУКТУРНО-ЛІТОЛОГІЧНІ МОДЕЛІ АПТ-НИЖНЬОАЛЬБСЬКИХ І СЕРЕДНЬОЕОЦЕНОВИХ КОНТИНЕНТАЛЬНИХ РОЗСИПІВ ІЛЬМЕНІТУ В МЕЖАХ КОРСУНЬ-НОВОМИРГОРОДСЬКОГО ПЛУТОНУ

Ю. Крошко

*Інститут геологічних наук НАН України,
вул. Олесь Гончара, 55б, 01601 м. Київ, Україна
E-mail: tamagoji.79@mail.ru*

Корсунь-Новомиргородський плутон Українського щита є багатофазовою інтрузією, у будові якої беруть участь різні петротипи порід. Декілька самостійних масивів складено анортозитами, габро й норито-анортозитами, габро-норитами та їхніми перехідними відмінами. Головним рудним мінералам основних порід є ільменіт. Унаслідок звітрявання в межах плутону утворились ільменітоносні кори звітрявання, розмивання яких спричинило переміщення ільменіту на вищі стратиграфічні рівні. Сформувалися різновікові континентальні та прибережно-морські розсипища ільменіту, найперспективніші з яких пов'язані з алювіальними утвореннями. Ми створили цифрові структурно-літологічні моделі апт-нижньоальбських та середньоєоценових континентальних розсіпів ільменіту в межах перспективних ділянок Корсунь-Новомиргородського плутону за даними координат, опису свердловин і визначення вмісту ільменіту. Ці моделі відображають характер покрівлі й поверхні відкладів, потужність продуктивних літотипів та просторовий розподіл вмісту ільменіту.

Ключові слова: ільменіт, розсипище, апт, нижній альб, середній еоцен, цифрове структурно-літологічне моделювання, Корсунь-Новомиргородський плутон.

Район наших досліджень належить до Інгульського мегаблока (центральна частина Українського щита), в осьовій частині якого розташовані Корсунь-Новомиргородський плутон габро-анортозитів і рапаківіподібних гранітів та Новоукраїнський масив трахітоїдних гранітів і монцонітів [1]. Корсунь-Новомиргородський плутон є складною багатофазовою спорудою, у ньому наявний широкий спектр порід основного і кислого складу анортозит-рапаківігранітної формації. Гранітоїдні масиви – Корсунь-Шевченківський у північній частині плутону та Шполянський масив у південній – розділені широтною Смілянською зоною розломів. Декілька самостійних масивів складено основними породами – анортозитами, габро і норито-анортозитами, габро-норитами та їхніми перехідними відмінами [1].

У межах Корсунь-Новомиргородського плутону і Новоукраїнського масиву поширені також архейські та палеопротерозойські метаморфічні вулканогенно-

осадові породи бузької й інгуло-інгулецької серій та палеопротерозойські автохтонні гранітоїди кіровоградського й вознесенського комплексів [1].

Породам основного складу властива підвищена, порівняно з іншими петротипами, ільменітоносність. Вміст TiO_2 залежно від петротипу породи коливається від 0,6 до 4,5 % [1, 2]. Унаслідок пенепленізації рельєфу й інтенсивного хімічного звітрювання за умов гумідного клімату протягом пізньоярського–ранньокрейдового часу на породах кристалічного фундаменту сформувалась потужна кора звітрювання (КЗ), у якій визначено промисловий вміст ільменіту.

Значний внесок у прогнозування й розшуки родовищ ільменіту в корях звітрювання та інших континентальних утвореннях зробили В. Злобенко, М. Ельянов, Г. Карпов, Н. Федоренко та ін.

Сучасна геологія немислима без геоінформаційних технологій, які дають змогу візуалізувати атрибутивні дані й є невід'ємною частиною інформаційного супроводу розшукових і видобувних робіт. Складова частина геолого-генетичного моделювання розсипних родовищ – цифрове структурно-літологічне моделювання, завдяки якому можна оперативнo й на високому рівні вирішувати низку фундаментальних і практичних завдань. Фактичним матеріалом для цифрового моделювання слугували координати свердловин, їхній опис та результати опробування на ільменіт. На цій підставі ми побудували цифрові структурно-літологічні моделі найперспективніших розсипів, які охоплюють комплект карт: карти рельєфу підшови і поверхні продуктивних відкладів, карти загальної потужності апт-нижньоальбських континентальних відкладів, карти потужності ільменітоносних літотипів, карти просторового розподілу вмісту ільменіту в розсипищах.

Перспективні розсипи ільменіту. Річкова мережа апт–раннього альбу вибила своє русло в КЗ кристалічних порід фундаменту і виповнена продуктами перевідкладення елювію. Мезозойська КЗ була основним джерелом матеріалу для формування нижньокрейдових континентальних і прибережно-морських відкладів та пов'язаних з ними корисних копалин (рудопрояви й родовища ільменіту, бокситів, вторинних каолінів і вогнетривких глин) [3]. Корисні копалини мають просторово-парагенетичний зв'язок з петрофондом порід кристалічного фундаменту й їхніми корама звітрювання, тісно пов'язані з певними літофаціями і фаціями.

Континентальні відклади K_1 утворюють нижньокрейдову континентальну платформну теригенну гумідну передтрансгресивну глинисто-піщану субформацію [3].

Промислово значимі алювіальні розсипи ільменіту сформувалися в межах верхньої палеотечії ранньокрейдової Лебедин-Балакліївської палеодолини, де вони просторово-парагенетично пов'язані з ранньокрейдовими прибережно-морськими розсипами. Тут виділено декілька перспективних розсипів.

Бірзулівський розсип розташований за 15 км на південний захід від м. Новомиргород. Серед кристалічних порід тут найбільше поширені лабрадорити і габро-лабрадорити, яким майже повсюдно властива підвищена ільменітоносність. Скрізь на кристалічних породах фундаменту залягає КЗ змінної потужності – від 8 до 36 м. Кора звітрювання містить ільменіт, уміст якого нерівномірний:

догори за розрізом він збільшується і досягає 138 кг/м^3 в елювії основних порід і 25 кг/м^3 – в елювії порід кислого складу [6].

Континентальні відклади нижньої крейди залягають на корі звітрювання, яка для флювіальних відкладів слугує плотиком. Рельєф поверхні й підшови має випуклу форму з незначними западинами та підняттями (рис. 1). Розріз представлений піщаними і глинистими (вторинні каоліни) літофаціями. Потужність піщаних літофацій невтримана за простяганням, тоді як потужність глинистих літофацій незначна і більш-менш витримана (рис. 2, 3). Вторинні каоліни трапляються у вигляді невеликих прошарків і окремих лінз, які залягають як усередині піщаних відкладів, так і в їхній підшві. Вміст ільменіту в піщаних алювіальних відкладах нерівномірний, в окремих свердловинах він коливається від декількох кілограмів на кубічний метр до 343 кг/м^3 [6]. Вміст ільменіту у вторинних каолінах досягає 300 кг/м^3 [6].

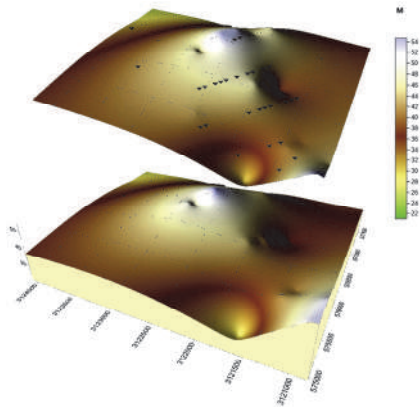


Рис. 1. Карта рельєфу поверхні та підшови континентальних відкладів K_1 у межах Бірзулівського розсипу.

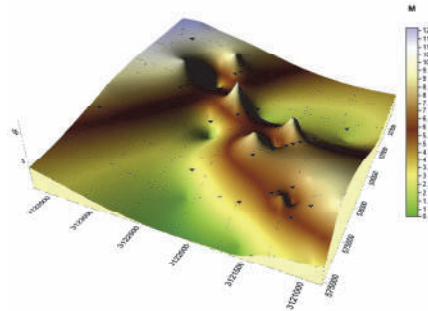


Рис. 2. Карта потужності ільменітоносних піщаних утворень у межах Бірзулівського розсипу.

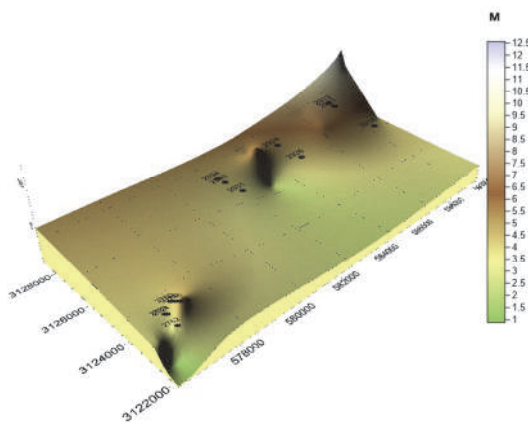


Рис. 3. Карта потужності ільменітоносних вторинних каолінів у межах Бірзулівського розсипу.

Зафіксовано прямий кореляційний зв'язок між умістом ільменіту у флювіальних континентальних утвореннях та їхньою потужністю (зі збільшенням загальної потужності континентальних утворень вміст ільменіту в них зростає). Концентрації ільменіту приурочені до підвищення в рельєфі плотика, яке слугувало механічним бар'єром для мінералу (див. рис. 2–4).

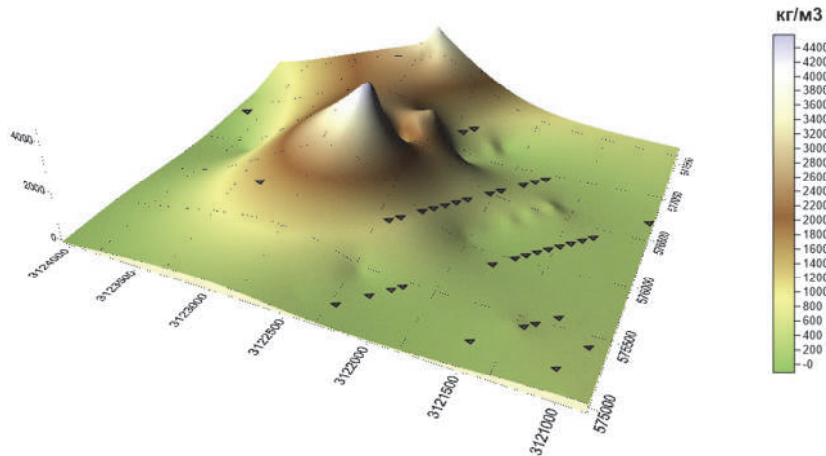


Рис. 4. Карта розподілу вмісту ільменіту в континентальних утвореннях Бірзулівського розсипу.

Валуєвський розсип розташований у Маловиськівському р-ні Кіровоградської обл., за 1,5 км на південний схід від Бірзулівського розсипу. Кора звітрювання порід основного складу має потужність 3–17 м. Вміст ільменіту в елювіальній товщі нерівномірний – збільшується догори за розрізом від 79 до 112 кг/м³ [6]. Потужність континентальних утворень коливається від 1,6 до 8,0 м, а вміст ільменіту досягає 99 кг/м³.

У рельєфі поверхні та підшви континентальних флювіальних відкладів наявні підняття й западини (рис. 5). Потужність піщаних літофацій більш-менш однакова за латераллю, однак є три ділянки її різкого зростання (рис. 6). Розподіл потужності глинистих літофацій теж нерівномірний (рис. 7). Розподіл вмісту ільменіту в товщі здебільшого рівномірний за латераллю з максимумом у западині плотика, де переважають піщані літофації (рис. 8).

Лип'янський розсип розташований у Шполянському р-ні Черкаської обл., за 12 км на північ від Бірзулівського розсипу. Геологічна будова ділянки суттєво відрізняється від описаних вище. Кристалічні породи тут представлені гранітами рапаківі, тому в корі звітрювання потужністю від 1,8 до 15,9 м ільменіту мало. А вміст ільменіту в континентальних продуктах розмивання КЗ коливається від 18 до 57 кг/м³ [6].

Рельєф поверхні й підшви континентальних флювіальних відкладів ямчато-пагорбковий (рис. 9), зумовлений потужністю піщаних і глинистих літофацій (рис. 10, 11). Вміст ільменіту прямо кореляційно пов'язаний з потужністю піщаних літофацій (див. рис. 10, 12).

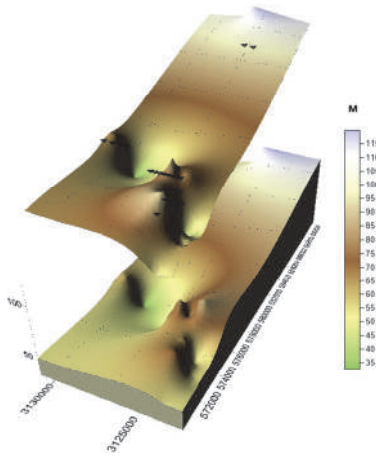


Рис. 5. Карта рельєфу поверхні та підшови континентальних відкладів K_1 у межах Валувєвського розсіпу.

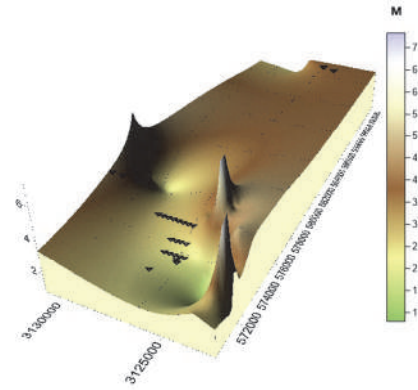


Рис. 6. Карта потужності ільменітоносних піщаних утворень у межах Валувєвського розсіпу.

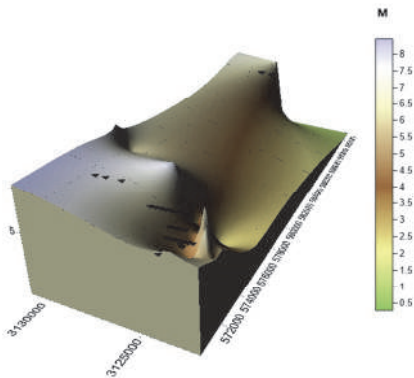


Рис. 7. Карта потужності ільменітоносних вторинних каолінів у межах Валувєвського розсіпу.

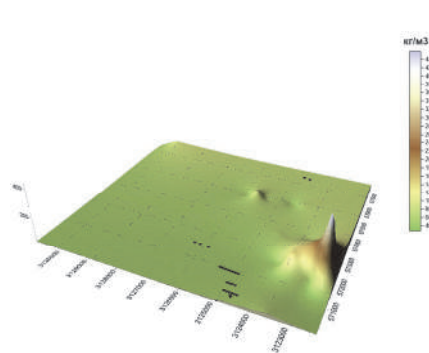


Рис. 8. Карта розподілу вмісту ільменіту в континентальних утвореннях Валувєвського розсіпу.

В альбі відбулася значна морська трансгресія, яка “використовувала”, передусім, ерозійно-тектонічні депресії, виповнені алювіальними утвореннями. Континентальні флювіальні відклади в процесі трансгресії зазнали часткового перемивання й розмивання, унаслідок чого ільменіт був переміщений на вищі стратиграфічні рівні.

Прибережно-морські глауконіт-кварцові піски нижньої крейди в межах Бірзулівського розсіпу представлені мілководними фаціями верхнього альбу, потужність яких досягає 12,0 м, а вміст ільменіту перевищує 100 kg/m^3 [6]. У межах Валувєвського розсіпу кварц-глауконітові прибережно-морські піски верхнього альбу мають середню потужність 5,7 м, а вміст ільменіту в них коливається від 25 до 136 kg/m^3 [3, 6]. Прибережно-морські відклади верхнього альбу в межах Лип’янського розсіпу містять ільменіт у кількості 10,0–59,8 kg/m^3 [6].

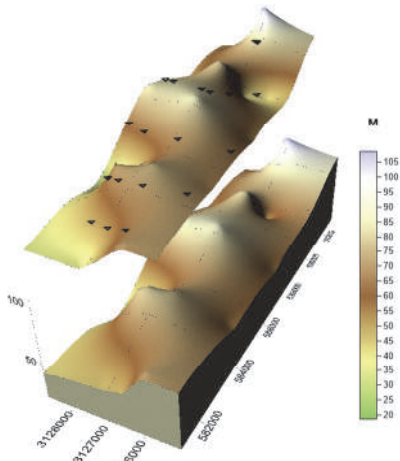


Рис. 9. Карта рельєфу поверхні та підшови континентальних відкладів K_1 у межах Лип'янського розсипу.

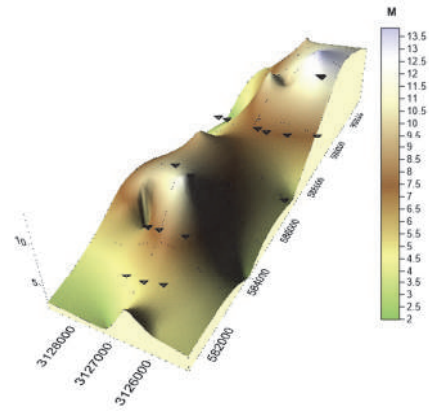


Рис. 10. Карта потужності ільменітоносних піщаних утворень у межах Лип'янського розсипу.

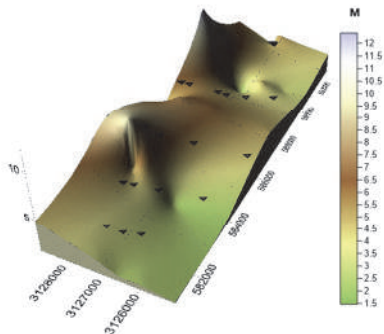


Рис. 11. Карта потужності ільменітоносних вторинних каолінів у межах Лип'янського розсипу.

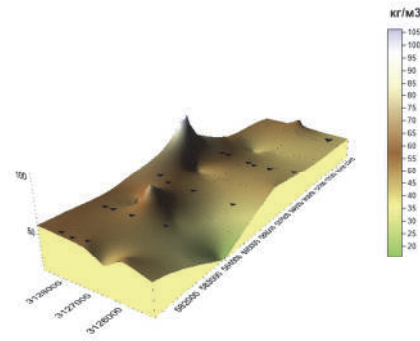


Рис. 12. Карта розподілу вмісту ільменіту в континентальних утвореннях Лип'янського розсипу.

У пізньокрейдову епоху морський басейн значно розширився, а наприкінці пізньої крейди завдяки ларамійському орогенезу море регресувало [5]. У палеоцені територія центральної частини Українського щита була піднятою денудаційною рівниною, яка розчленована річковою мережею [5]. У середньому еоцені в межах піднятої частини щита були континентальні умови флювіального осадонагромадження. Формування постійних водних артерій середнього еоцену відбувалося по ерозійно-тектонічних депресіях. Частина гідромережі загалом успадковувала ерозійно-тектонічні депресії попередніх етапів розвитку Українського щита, інша частина була закладена середньоеоценовими річками в тектонічно ослаблених зонах і розломах [4].

Використання еоценовими річковими долинами нижньокрейдових (апт–нижній альб) річкових палеодолін призвело до часткового розмивання нижньокрей-

дових палеоалювіальних утворень та перевідкладання їхнього матеріалу на вищі стратиграфічні рівні. Така середньоеоценова гідрографічна мережа часто збігається з контурами поширення континентальних утворень нижньої крейди. Загальна потужність континентальних утворень коливається від 0,2 м на схилах депресій до 37 м у їхній центральній частині.

Загалом середньоеоценові континентальні відклади утворюють середньопалеогенову континентальну платформну теригенно-глинисту вугленосну гумідну передтрансресивну субформацію, відклади якої містять прояви й родовища бурого вугілля, ільменіту, золота, вторинних каолінів і вогнетривких каолінових глин [4, 5].

Ми виконали цифрове структурно-літологічне моделювання середньоеоценового розсипища ільменіту в межах однієї з перспективних ділянок на території Черкаської обл. (2,15 км на південний захід від центральної частини с. Чернявка Черкаського р-ну). Рельєф поверхні й підшви континентальних утворень більш однорідний з тенденцією до занурення вниз за палеотечією (рис. 13).

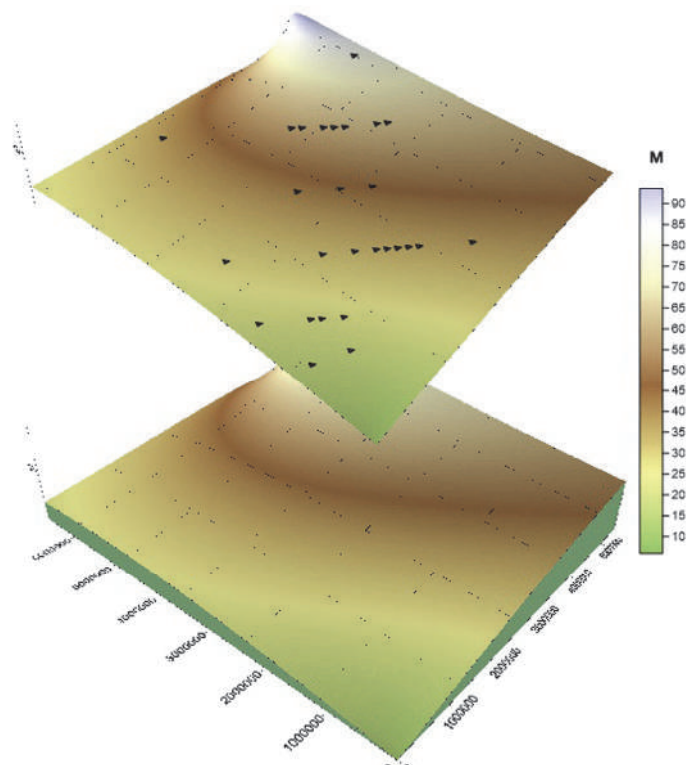


Рис. 13. Карта рельєфу поверхні й підшви середньоеоценових відкладів.

Потужність ільменітоносних пісків на ділянці розсипища становить 10–15 м (рис. 14), а вміст ільменіту – 20–70 кг/м³, в окремих випадках – до 192 кг/м³ (рис. 15). Потужність продуктивного пласта – 5,3 м, глибина залягання – 15,5 м. Ільменіт лейкоксенізований, вміст TiO₂ становить 63,86 %.

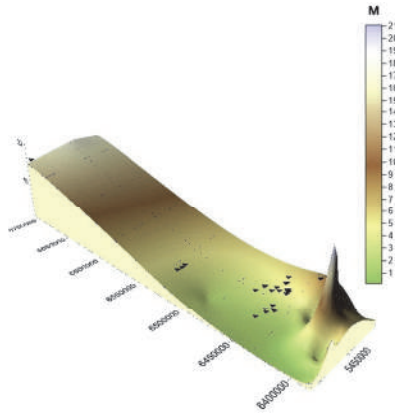


Рис. 14. Карта потужності середньоеоценових відкладів.

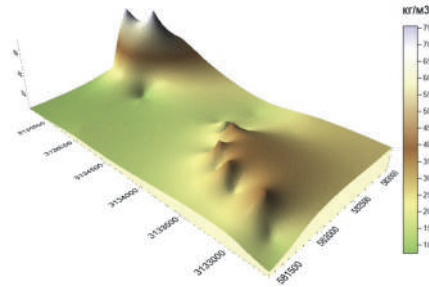


Рис. 15. Карта розподілу вмісту ільменіту в середньоеоценових відкладах.

Порівняння типоморфних особливостей ільменіту й інших мінералів з середньоеоценового розсипу з мінералами апт-нижньоальбських континентальних відкладів засвідчує, що палеогенове розсипище сформувалося завдяки перемиванню нижньокрейдового проміжного колектора. Тому зафіксовано геохронологічну “транзитність” речовини й ільменіту, зокрема, а також інтенсивніші зміни ільменіту – більший ступінь обкатування і лейкоксенізацію.

Отже, історія становлення й розвитку річкових палеодолин у ранній крейді та середньому палеогені має багато спільних рис. Апт-нижньоальбські та середньоеоценові річкові палеодолини центральної частини Українського щита просторово-парагенетично взаємопов’язані між собою та з КЗ кристалічних порід фундаменту, вони мають подібні літологічну будову, набір корисних копалин і походження.

У межах верхньої палеотечії Лебедин-Балакліївської палеодолини промисловий вміст ільменіту визначено в КЗ кристалічних порід основного складу, апт-нижньоальбських континентальних відкладах (продукт перевідкладення елювіальних утворень) та верхньоальбських прибережно-морських утвореннях (продукт розмивання КЗ та перемивання апт-нижньоальбських континентальних відкладів).

Річкові палеодолини середнього еоцену є продуктом перевідкладення елювіальних утворень та перемивання алювіальних відкладів апту–нижнього альбу. Середньоеоценова гідрмережа загалом успадкувала ерозійно-тектонічні депресії, які виповнені апт-нижньоальбськими алювіальними утвореннями, що привело до часткового розмивання нижньокрейдових палеоалувіальних утворень та перевідкладання їхнього матеріалу на вищі стратиграфічні рівні. Така середньоеоценова гідрмережа часто збігається з контурами поширення континентальних утворень нижньої крейди.

На підставі значного вмісту ільменіту, його високої якості та просторово-парагенетичних поєднань як у корінних джерелах, так і на різних стратиграфічних рівнях осадового чохла можна зробити висновок, що досліджені об’єкти є інвестиційно привабливими.

Побудовані за допомогою ГІС-технологій цифрові структурно-літологічні моделі найперспективніших розсипищ ільменіту дають змогу візуалізувати фактичний матеріал, виокремити в межах розсіпів ділянки з найбільшим вмістом ільменіту та з'ясувати їхній зв'язок з палеорельєфом, певними мікрофаціями, літофаціями та їхньою потужністю.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Клочков В. М. Державна геологічна карта України м-бу 1:200 000. Аркуш М-36-XXXII (Новоукраїнка) / В. М. Клочков, Я. П. Білинська, О. М. Шевченко. – К., 2001. – 120 с.
2. Кононов Ю. В. Металлоносность габброидных пород Украинского щита / Ю. В. Кононов. – Киев : Наук. думка, 1985. – 100 с.
3. Крошко Ю. В. Геолого-генетична модель нижньокрейдових континентальних відкладів центральної частини Українського щита / Ю. В. Крошко // Первый независимый научный вестник. – 2015. – № 1, ч. 2. – С. 49–52.
4. Крошко Ю. В. Геолого-генетична модель еоценових континентальних відкладів північного схилу центральної частини Українського щита і пов'язаних з ними корисних копалин / Ю. В. Крошко, М. С. Ковальчук // Актуальні проблеми та перспективи розвитку геології: наука й виробництво : міжнар. геол. форум : матеріали. – К. : УкрДГРІ, 2015. – Т. 1. – С. 142–146.
5. Литолого-фаціальні, палеогеографічні карти і карти закономірностей розміщення полезних ископаемых території України. – Киев : Госгеолслужба України, 2001. – 150 с.
6. Федоренко Н. С. О результатах поисков ильменитовых россыпей в Среднем Приднепровье среди песчаных отложений нижнего мела : геол. отчет / Н. С. Федоренко. – Киев, 1970.

*Стаття: надійшла до редакції 30.06.2016
прийнята до друку 05.09.2016*

DIGITAL STRUCTURAL-LITHOLOGICAL MODELS OF APTIAN–LOWER ALBIAN AND MIDDLE EOCENE CONTINENTAL PLACERS OF ILMENITE ON THE TERRITORY OF KORSUN-NOVOMYRHORODSKYI PLUTON

Yu. Kroshko

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

Korsun-Novomyrhorodskiy pluton is the complex multiphase structure in the central part of the Ukrainian shield; it has a wide range of basic and acid rocks of anorthositic-rapakivgranite formation. The granitoid massifs – Korsun-Shevchenkivskiy in the

northern part of the pluton and Shpolyanslyi in the southern one – are divided by latitudinal Smilyanska fractured zone. Several independent massifs are composed of basic rocks – anorthosites, gabbro and norite-anorthosites, gabbro-norites and their intermediate differences.

Basic rocks are characterized by increased ilmenite-bearingness: the contents of TiO_2 , depending on the type of rock ranges from 0.6 to 4.5 %. In consequence of relief penplanation and intense chemical weathering under conditions of humid climate in the Late Jurassic–Early Cretaceous, a thick crust of weathering have been formed on the crystalline basement rocks with commercial content of ilmenite. There are several promising ilmenite placers: Birzulivskyi, Valuevskyi, Lypyanskyi etc.

On the basis of digital structural-lithological modelling of placer deposits we have constructed appropriate models of the most promising placers, which cover a set of maps: (1) maps of the relief of bottom and surface of the productive deposits, (2) maps of the total capacity of Aptian–Lower Albian continental sediments, (3) maps of the ilmenite-bearing lithotypes capacity, (4) maps of the spatial distribution of ilmenite content in placers.

It turned out that the commercial content of ilmenite is in the crust of weathering of basic crystalline rocks, Aptian-Lower Albian continental sediments (the product of re-deposition of eluvial formations) and Upper-Albian marine-coastal units (the product of erosion of the crust of weathering and rewashing of Aptian-Lower Albian continental deposits).

On the basis of the revealed facts (the considerable amount of ilmenite, its high quality, various spatial-paragenetic combination as in indigenous sources and at different stratigraphic levels of the sedimentary cover), we can conclude that the investigated objects are attractive for investment.

Key words: ilmenite, placer, Apt, Lower Alb, Middle Eocene, digital structural-lithological modelling, Korsun-Novomyrhorodskyi pluton.

УДК 551.311.231:550.8

ПРИКЛАДНЫЕ И ГЕНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ДРЕВНИХ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ КИМБЕРЛИТОВ

Н. Зинчук

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

По результатам комплексного изучения коры выветривания на кимберлитах алмазоносных районов Сибирской платформы определено последовательность изменения минералов в гипергенных условиях. Выделены основные типоморфные особенности новообразований кимберлитовых пород, которые во многом зависят как от интенсивности гипергенных процессов, так и от скорости перекрытия таких диатрем более молодыми осадочными толщами. Сформулированы рекомендации по использованию основных парагенетических ассоциаций минералов-новообразований кимберлитов при прогнозно-поисковых работах на алмазы. На основании закономерностей превращения минералов в зоне гипергенеза и их типоморфных признаков предложены принципы диагностики продуктов выветривания (особенно алмазосодержащего кимберлитового материала) в сформировавшихся за счёт их размыва отложениях верхнего палеозоя и мезозоя одного из алмазоносных районов Сибирской платформы.

Ключевые слова: кора выветривания, кимберлит, минералы-новообразования, типоморфизм, алмазопроисковые работы, Сибирская платформа.

Остаточные коры выветривания обнаружены в верхних частях многих кимберлитовых диатрем на древних платформах Мира [4, 5, 12–19, 21–27, 31]; наиболее детально их изучено в последние годы на Сибирской платформе (СП). Проведенный нами анализ геолого-минералогических особенностей и состава кор выветривания (КВ) как на крупных, так и на относительно небольших диатремах подтвердил неодинаковую степень переработанности пород в гипергенных условиях и различные особенности их сохранности. В основных алмазоносных районах СП (Малоботубинском, Среднемархинском и Далдыно-Алакитском) КВ на кимберлитах обычно полностью перекрыты осадочными отложениями PZ_3 и MZ , реже – пластовыми трапповыми интрузиями. Ниже на примере древних КВ на кимберлитах, перекрытых мезозойскими осадочными толщами (широко развитыми в Малоботубинском и Среднемархинском алмазоносных районах), рассмотрим генетические и прикладные аспекты этих уникальных образований.

В *Малоботубинском алмазоносном районе* КВ установлено и с различной степенью детальности изучено на кимберлитовых трубках имени XXIII съезда

КПСС, Дачная, Таёжная, Амакинская, Интернациональная и Мир. Все эти диаметры перекрыты мезозойскими осадочными толщами мощностью до 20–22 м.

Первые сведения о геологическом строении и вещественном составе КВ трубки имени XXIII съезда КПСС получено [32] по результатам изучения керна разведочных скважин при оценке продуктивности диатремы: обнаружили более глубокую, чем в других аналогичных образованиях СП, химическую переработку пород в верхней части разрезов [1–3, 6–11, 28, 29]. По структурно-текстурным особенностям и распределению продуктов выветривания в разрезе верхней части трубки выделено две зоны с постепенным переходом между ними. Нижняя зона мощностью до 5 м – это рыхлая кимберлитовая порода с явно выраженной обломочной структурой. Верхняя зона мощностью до 7 м сложена бурыми и коричневыми, реже светло-серыми глинистыми образованиями. Структурно-текстурные особенности материнских пород тут практически не сохранились. Новые разрезы, вскрывшие КВ этой трубки (рис. 1, 2), позволили нам, в отличие от предыдущих исследователей, провести комплексное изучение изменения минерального состава и структурных особенностей кимберлитовых пород в процессе выветривания с помощью комплекса современных методов исследований.

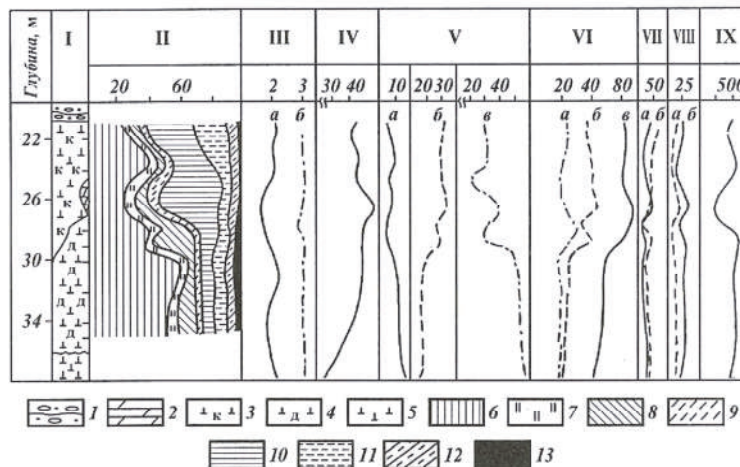


Рис. 1. Изменение физических и физико-механических свойств пород по разрезу коры выветривания кимберлитов трубки имени XXIII съезда КПСС (по профилю разведочной шахты 102):

I – литологическая колонка: 1 – песчано-гравийно-галечные отложения MZ ; 2 – терригенно-карбонатные породы PZ_1 ; 3–5 – кимберлиты (3 – выветрелые, 4 – дезинтегрированные, 5 – плотные); II – микроагрегатный состав (%) фракций, мм: 6 – $> 0,5$; 7 – $0,50-0,25$; 8 – $0,25-0,10$; 9 – $0,10-0,05$; 10 – $0,05-0,01$; 11 – $0,010-0,005$; 12 – $0,005-0,001$; 13 – $< 0,001$; III – объемная масса (a) и плотность (b) породы, $г/см^3$; IV – пористость пород, %; V – влагосодержание, %: a – гигроскопическая влажность W ; b – максимальная молекулярная влагоёмкость W_{MM} ; $в$ – естественная влажность W ; VI – характеристика пластичности: a – число пластичности; b , $в$ – нижний (b) и верхний ($в$) пределы пластичности, %; VII – прочность на сжатие, Па: a – $\sigma_{p\perp}$; b – $\sigma_{p\parallel}$; VIII – сопротивление сдвигу τ , Па: a – максимальное; b – минимальное; IX – скорость продольных упругих волн v_p , м/с.

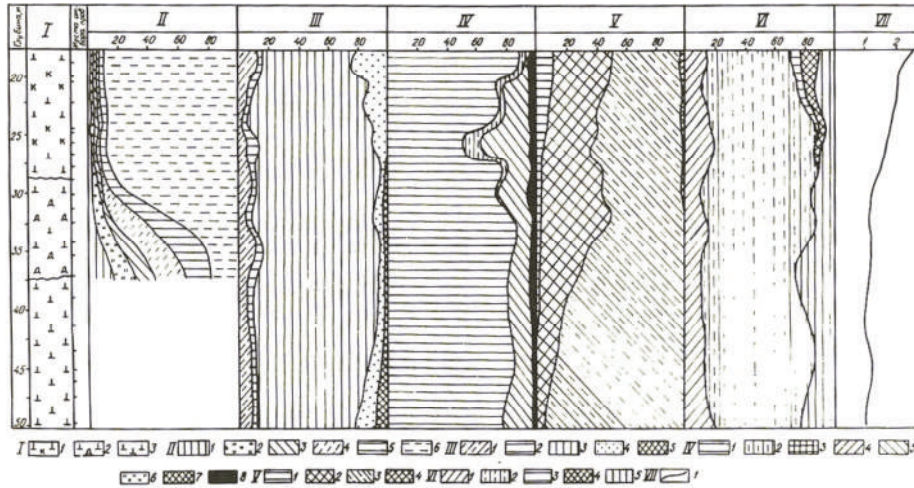


Рис. 2. Литологический разрез коры выветривания кимберлитов трубки имени XXIII съезда КПСС (по профилю разведочной скважины А-63К):

I – литологическая колонка: 1 – выветрелые образования; 2 – дезинтегрированные породы; 3 – плотные кимберлиты; II – гранулометрический состав, мм: 1 – 1,0–0,5; 2 – 0,50–0,25; 3 – 0,25–0,10; 4 – 0,10–0,05; 5 – 0,05–0,01; 6 – < 0,01; III – состав лёгкой фракции (0,10–0,05 мм): 1 – кварц; 2 – полевые шпаты; 3 – слюдисто-глинистые и глинисто-железистые агрегаты; 4 – обломки различных пород; 5 – слюды; IV – состав первичных минералов тяжёлой фракции (0,10–0,05 мм): 1 – неизменённый ильменит + магнетит; 2 – изменённые рудные минералы; 3 – неустойчивые минералы (биотит, флогопит, пироксены, амфиболы); 4 – умеренно устойчивые минералы (группа эпидота, апатит); 5 – гранаты; 6 – турмалин; 7 – циркон; 8 – другие весьма устойчивые минералы; V – аутигенные минералы тяжёлой фракции (0,10–0,05 мм): 1 – пирит; 2 – сидерит; 3 – гётит, гидрогётит, гематит; 4 – барит; VI – минеральный состав фракции менее 0,001 мм: 1 – гидрослюда; 2 – монтмориллонит и монтмориллонит-гидрослюдистые смешаннослоистые образования; 3 – каолинит; 4 – метагаллуазит; 5 – хлорит; VII – отношение интенсивностей межплоскостных расстояний d гидрослюда со значением 10:5 на дифрактограммах фракции < 0,001 мм.

Наиболее детально мы изучили разрез, вскрытый разведочной шахтой 102 (см. рис. 1). Для характеристики более глубоких горизонтов (и сравнения особенностей верхних частей) использовали также керн разведочной скважины А-63К (см. рис. 2).

Невыветрелые породы трубки (шахта 102, глубина 30 м и ниже; скв. А-63К, 32,9 м и ниже) представлены серой и голубовато-серой плотной кимберлитовой брекчией [30, 33–36]. Основная масса породы сложена агрегатами кальцита и серпентина с мелкими рассеянными выделениями магнетита. Количество обломочного материала редко превышает 25 % объёма породы. В отдельных участках есть повышенное (до 30 %) количество псевдоморфоз по кристаллам оливина. Отмечена также начальная стадия развития трещиноватости пород.

В лёгкой фракции доминируют серые и серовато-бурые глинистые и глинисто-железистые агрегаты, практически не разрушающиеся при дезинтеграции пород. Выявлены также угловатые, полуокатанные и окатанные обломки кварца – бесцветного, серого, мутного, нередко полупрозрачного. На большинстве его

зёрен наблюдаются землистые примазки и рубашки вторичных продуктов изменения кимберлитов. Во фракции $> 0,1$ мм отмечены также округлые и сфероли-топодобные серые, грязно-серые и бесцветные выделения халцедона радиально-лучистого строения. Во многих изученных пробах в лёгкой фракции найдены буроватые, реже бесцветные зерна плагиоклазов (преимущественно олигоклаз и андезин), возникшие в основном в связи с выветриванием обломков траппов, терригенно-карбонатных и других пород, содержащихся в кимберлитах трубки. В низах описываемого разреза (примерно 30 м и ниже) в лёгкой фракции есть много слюды. В слабо изменённых кимберлитах доминируют бледно-оливковые и желтовато-зелёные чешуйки флогопита ($n_g \approx n_m = 1,550-1,556$). Обнаружены также единичные красновато-жёлтые, желтовато-бурые прозрачные или полу-прозрачные чешуйки биотита ($n_g \approx n_m = 1,620-1,625$; $n_p = 1,560$). Однако даже в нижних частях зоны дезинтеграции чешуйки флогопита и их обломки приобрета-ют пятнистую зеленоватую окраску, что связано с замещением флогопита хлоритом [13, 16, 18, 27].

Среди первичных минералов тяжёлой фракции превалирует ильменит (в ос-новном пикроильменит) и гранаты (пиропы), причём гранаты обычно сконцен-трированы в классах $> 0,1$ мм, а повышенное содержание пикроильменита за-фиксировано в концентрате фракции $0,10-0,05$ мм (см. рис. 2). Количество пи-ропа при выветривании уменьшается [1-3, 6], и, соответственно, возрастает роль более устойчивого в гипергенных условиях пикроильменита. В резко подчинён-ном количестве в первичном комплексе минералов тяжёлой фракции данного профиля отмечены хромит, хромдиоксид, турмалин, циркон, кианит, рутил, титанит и другие минералы.

Аутигенный комплекс минералов тяжёлой фракции часто обогащён гид-роксидными железом (гётит, гематит) и сидеритом. Количество барита, концентри-рующегося преимущественно в классе $0,25-0,10$ мм, редко превышает $10-15$ % аутигенного комплекса. Доминируют среди минералов плотных материнских пород пластинчатые серпентины, структура которых состоит [15, 16, 18] из слоёв типа *A* и *B*. Серпентин в таких образованиях ассоциирует (табл. 1) с гид-рослюдой, монтмориллонит-гидрослюдистой смешаннослоистой фазой, хлори-том, вермикулитом и монтмориллонитом. Гидрослюда связана, в основном, с диоктаэдризацией флогопита и наследует свойственный ему политип *1M*, что можно рассматривать как один из типоморфных признаков минерала.

В высшей толще разреза (шахта 102, инт. 25-30 м; скв.А-63К, инт. 22,2-32,9 м) фиксируют дальнейшее возрастание трещиноватости и изменение других физических и физико-механических свойств кимберлитов. Трещины нередко заполнены грязно-бурыми, местами до серовато-черных вторичными образова-ниями. Отдельные прослои (шахта 102, гл. 28 и 29 м) сложены желтовато- и грязно-серыми глинистыми образованиями с большим количеством мелких (редко $> 0,1$ мм) выделений гидроксидов железа и сидерита. Иногда названные аутигенные минералы концентрируются в отдельных прослоях, образуя более тёмные участки. Сильно изменены в этой части разреза и различные включения. Местами (шахта 102, гл. 27 м) на фоне сильно изменённых (до глинистого со-стояния) образований заметны единичные слабо изменённые псевдоморфозы серпентина.

Таблица 1

Результаты электронографического исследования фракции < 0,001 мм из образований коры выветривания трубки имени XXIII съезда КПСС

Глубина, м	Порода	Глинистые минералы, их политипные модификации (степень совершенства структуры, значение параметра <i>b</i> , нм)	Минералы-примеси
Разведочная шахта 102			
21	Глинистая: зеленовато-серая	Мн (V; 0,893), Срп А (II; 0,915)	Кв, Гт
22	тёмно-серая с прожилками желтоватых вторичных образований	Мн (V; 0,892), Срп А (III; 0,915)	Клц, Кв, Сд, Гт
23	желтовато-серая с обломками выветрелых кимберлитов	Мн (V; 0,893), Срп А (III; 0,915), Мн (V; 0,905)	Клц, Сд, Мгт, Гт
25	Кимберлит: выветрелый, рыхлый, ожелезнённый	Мн (V; 0,893), Срп А (III; 0,915)	Мгт, Сд, Клц, Гм, Гт
28	грязно-серый (до коричневого)	Мн (V; 0,893)	Мгт, Сд, Гт, Гм, Клц
30	слабо выветрелый голубовато-серый	Сл 1М (I; 0,900), Хл (III; 0,920)	Сд, Клц
31	плотный голубовато-серый	Срп А+В (III; 0,920), Сл (V; 0,900)	Клц, Дл, Сд
Разведочная скважина А-63К			
17,9	Глинистая: грязно-коричневая	Сс (0,900), Три-сс (0,919)	Клц, Сд, Кв
18,8	желтовато-коричневая	Сл 1М (IV; 0,900), Три-сс (0,919)	Клц, Сд, Гт
19,7	тёмно-коричневая	Сл 1М (IV; 0,900), Три-сс (0,919)	Клц, Сд, Гт
22,2	желтовато-коричневая с обломками выветрелых кимберлитов	Три-хл (IV; 0,922), Сл (IV; 0,900)	Клц, Гт, Сд
37,1	Кимберлит: слабо выветрелый голубовато-серый	Три-сс (0,922), Сс (0,900)	Клц, Дл
49,0	плотный голубовато-серый	Три-сс (IV; 0,915)	Клц, Дл

П р и м е ч а н и е. Минералы (в таблице приведены в порядке убывания): Гм – гематит, Гт – гётит, Дл – доломит, Клц – кальцит, Кв – кварц, Мгт – магнетит, Мн – монтмориллонит, Сд – сидерит, Сл – слюда, Срп – серпентин, Сс – неидентифицированный слоистый силикат, Три-сс – триоктаэдрический слоистый силикат, Три-хл – триоктаэдрический хлорит, Хл – хлорит. Политипные модификации: 1М – однослойной слюды; А и А+В – серпентина. Степень совершенства структуры: I – упорядоченная с некоторыми нарушениями; II – упорядоченная с существенными нарушениями; III – полунепорядоченная; IV – неупорядоченная; V – полностью неупорядоченная. Аналитик З. Врублевская (ИГЕМ РАН).

В выветрелых образованиях рассматриваемого интервала резко возрастает содержание диоктаэдрической гидрослюда и монтмориллонита (см. рис. 2, табл. 1), причем монтмориллонит вверх по разрезу (особенно в отдельных прослоях типа глубины 28 м) становится более поликатионным по составу лабильных межслоевых промежутков за счёт повышения в них уровня Na. Судя по значению параметра b (0,898 нм), в октаэдрических сетках структуры минерала присутствует, главным образом, Al, частично – Fe^{3+} . Монтмориллонит по всему разрезу этого интервала профиля ассоциирует (см. табл. 1) с переменной примесью монтмориллонит-гидрослюдистой смешаннослоистой фазы, которая здесь имеет тенденцию к упорядоченному чередованию пакетов (на глубине 28 и 30 м), а к верхам приобретает явные элементы разупорядочения структуры (22,2 м). По сравнению с нижележащими породами, здесь есть более существенная примесь Fe-Mg- или близкого к Mg-типу хлорита, представленного за счёт частичной деградации смесью разностей с “нормальной” и “дефектной” структурами (см. табл. 1). В ассоциации с указанными минералами отмечено примесь серпентина, который в этой части профиля полностью переходит в более устойчивую в гипергенных условиях модификацию A . Это сопровождается уменьшением параметра b с 0,920 до 0,915 нм вследствие повышения в структуре минерала содержания катионов с меньшим ионным радиусом (Fe^{3+}). Кроме того, в прослоях с относительно небольшим количеством хлорита на кривых ДТА дериватограмм обнаружено интенсивный эндоэффект при 540–560 °С и экзоэффект при 900–910 °С, а на рентгенометрических кривых образцов после обработки их теплой HCl сохраняются слабые рефлексы, кратные 0,715 нм. Это свидетельствует, что в породе есть небольшая примесь каолинита.

Верхние горизонты описываемой КВ (шахта 102, инт. 21–25 м; скв. А-63К, инт. 18,0–22,2 м) сложены сильно трещиноватыми желтовато-коричневыми и грязно-бурыми глинистыми образованиями, в которых практически нет структурно-текстурных особенностей материнских пород из-за существенного изменения физико-механических свойств. Вверх по разрезу возрастает количество пелитовой составляющей и уменьшается количество обломков пород. Реликты различных включений фиксируют лишь по изменению окраски в общей массе породы. Неравномерное распределение гидроксидов железа приводит к чередованию более тёмных (до чёрных) глинистых образований с зеленовато- и желтовато-серыми. Продукты выветривания содержат в основном монтмориллонит, ассоциирующий с монтмориллонит-гидрослюдистой смешаннослоистой фазой неупорядоченного типа, в которой в лабильных межслоевых промежутках преобладает Ca. Одновременно значительно увеличивается ширина соответствующих им рефлексов на дифрактограммах. На кривых ИК-спектров образцов из самых верхов зоны сохраняется полоса поглощения деформационных колебаний Si–O–Al^{VI}-связи с частотой 525–530 см⁻¹ после прокаливания материала при 600 °С, тогда как в низах зоны этой полосы нет. Следовательно, вверх по разрезу в структуре трёхэтажных минералов разбухающего типа содержание Al увеличивается. Количество гидрослюда к верхам разреза уменьшается. Всё это свидетельствует об интенсификации вверх по разрезу процессов выветривания. Однако серпентин сохраняется вплоть до самых верхних частей разреза, а содержание каолинита практически не увеличивается. В отдельных прослоях, судя по

наличию на дифрактограммах рефлекса со значением 0,279 нм, есть примесь сидерита.

Приведенные изменения минерального состава кимберлитов описываемой диатремы в процессе выветривания обусловлены частичным выносом из пород одних химических элементов и перераспределением во вновь образующихся фазах других. Например, по керну скв. А-63К наиболее значительны изменения количества Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , MgO и CaO . Колебания концентрации остальных компонентов обычно не превышают первые десятки процентов. В суммарном балансе вещества самая высокая подвижность и способность к выносу отмечена у CaO (от 0,4796 до 0,0841 г/см³), MgO (от 0,4133 до 0,0466) и CO_2 (от 0,5520 до 0,0523 г/см³), что связано с инконгруэнтным растворением в процессе выветривания отдельных компонентов породы (кальцита, хлорита и частично серпентина), сопровождающимся выпадением новых фаз, отличных по химическому составу от минералов исходной породы, и частичным удалением из разреза продуктов реакции [15, 18]. Тенденция к накоплению свойственна Fe_2O_3 (от 0,0953 до 0,3590 мг/см³), TiO_2 (от 0,0112 до 0,0544), Al_2O_3 (от 0,742 до 0,2627) и в меньшей степени SiO_2 (от 0,4796 до 0,5374 мг/см³). Малые элементы в большинстве случаев имеют довольно четкую тенденцию к однонаправленному изменению содержания вверх по разрезу. Общее увеличение концентрации характерно для Sc, Ga, Mn, Nb, V, Cu, Zn, Co, Cr и La, тенденция к выносу – Rb и Cs. Максимум содержания в средних частях разреза отмечен для Be, Rb, Zn и Sr.

Несколько по-иному изменяется содержание химических элементов в центральной части трубки имени XXIII съезда КПСС, вскрытой разведочной шахтой 102. Этому профилю также свойственна значительная подвижность большинства элементов. Специфической чертой данного разреза можно считать наличие интервалов с резким увеличением содержания некоторых оксидов. Невыветрелые кимберлиты (глубже 30 м) имеют значительную концентрацию SiO_2 (0,4011–0,4022 г/см³), MgO (до 0,3017), CaO (0,6011–0,6055) и CO_2 (0,4740–0,4796 г/см³). В процессе выветривания пород этого профиля происходило резкое перераспределение практически всех породообразующих компонентов. В частности, интенсивно выносились CaO (до 0,0437 г/см³), MgO (до 0,0351) и CO_2 (до 0,0693 г/см³). В общем балансе вещества по данному разрезу тенденция к накоплению характерна для FeO (от 0,0358 до 0,1812 г/см³), Al_2O_3 (от 0,0464 до 0,2943), Fe_2O_3 (от 0,0906 до 0,2528) и SiO_2 (до 0,5670 г/см³). Значительно накапливаются в процессе выветривания также TiO_2 , Cr_2O_3 , MnO и K_2O . Среди акцессорных элементов тенденцию к общему повышению содержания обнаруживают Mo, Nb, V и La. В средних частях разреза наблюдаются также резкие положительные аномалии содержания Ga и Co.

От описанных выше профилей выветривания на трубке имени XXIII съезда КПСС значительно отличаются разрезы элювиальных толщ, развитые также на небольших по размеру диатремах Малоботубинского района, перекрытых мезозойскими осадочными толщами, однако для них не характерна такая интенсивная химическая переработка материала. Например, КВ кимберлитов *трубки Дачная* мы изучали по многим разрезам, вскрытым разведочными скважинами и шахтой 1. Провести четкую границу между плотными и выветрелыми кимберлитами в разрезе этой трубки оказалось невозможным ни в полевых условиях

(при документации горных выработок и керн разведочных скважин), ни по результатам лабораторной обработки каменного материала. По степени и характеру изменения кимберлитовых пород эту границу с некоторой долей условности можно провести примерно на глубине 50 м от дневной поверхности, что подтверждают полученные данные минералогических и геохимических исследований (рис. 3).

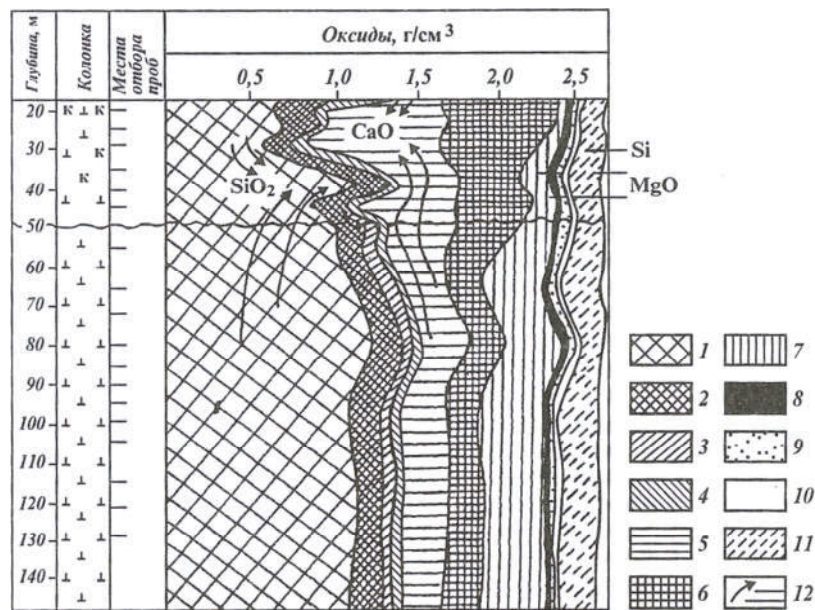


Рис. 3. Геохимическая диаграмма коры выветривания кимберлитов трубки Дачная (по разрезу, вскрытому разведочной скважиной 6):

1 – SiO₂; 2 – Al₂O₃; 3 – Fe₂O₃; 4 – FeO; 5 – CaO; 6 – CO₂; 7 – MgO; 8 – MnO; 9 – (K₂O + Na₂O); 10 – (S_{общ} + P₂O₅); 11 – H₂O_{общ}; 12 – направление движения главнейших оксидов. Остальные обозначения см. на рис. 1.

В верхней части КВ кимберлитов перекрыта осадочными кластическими отложениями иреляхской свиты (*T₃-J₁ir*), мощность которых достигает 16,5 м (несколько увеличивается в приконтактной части трубки). Для характеристики элювиального профиля диатремы детально изучено собственно кимберлитовые породы (ниже 60 м от дневной поверхности) и продукты их гипергенного преобразования (интервал 16,7–50,0 м). Характерной особенностью кимберлитовых пород трубки является их слабая сцементированность (за исключением участков, насыщенных вторичными карбонатами), вследствие чего в водной среде они сравнительно легко рассыпаются на составные компоненты. Однако полной дезагрегации большинства изученных нами проб из различных разрезов КВ трубки достигали [15, 18, 23] после двухчасового кипячения их в водной (а нередко и в слабокислой) среде.

В пределах условно выделенной нами части выветрелых кимберлитов в трубке Дачная четкой зональности (в отличие от диатремы имени XXIII съезда КПСС) нет. Можно лишь, независимо от положения пород в разрезе, выделить

кимберлиты трёх разных стадий выветривания. К первой относятся слабо изменённые породы, практически полностью сохраняющие структурно-текстурные особенности кимберлитов. В слабокислой (с небольшой добавкой HCl) водной среде такие породы сравнительно легко распадаются на составные части. Ко второй стадии относятся умеренно выветрелые породы, в которых реликтовые структуры кимберлитов и присутствующих в них различных включений обычно сохраняются, но в различной степени затушёвываются вторичными железисто-глинистыми образованиями. Увеличение в таких участках профиля выветривания содержания псаммо-алевро-пелитового материала (в основном за счёт разрушения вмещающих трубку терригенно-карбонатных обломков) делает состав элювия более однородным, чем в слабо изменённых кимберлитовых породах. К третьей стадии относятся сильно выветрелые породы, первичные структурно-текстурные особенности в которых практически не сохраняются. Зачастую эти породы слегка комковатые, пропитанные гидроксидами железа и глинистыми образованиями. Из-за неравномерного распределения железистых соединений цвет пород меняется от серовато-жёлтого, желтовато-серого до коричневого различных оттенков. В целом наиболее выветрелые породы обычно тяготеют к верхним частям профиля КВ трубки. Однако их фиксируют и на значительной глубине, что обусловлено избирательным характером выветривания, зависящим от многих факторов, в первую очередь – от агрегатного состояния пород, во многом определяемого размером самой диатремы. В связи с такими особенностями кимберлитовых пород трубки Дачная резких различий в их физико-механических свойствах обычно нет. Плотность изученных по разрезу образцов изменяется в пределах 1,93–2,17 г/см³, отмечено лишь незначительное её уменьшение вверх по разрезу КВ. В этом же направлении возрастает общая пористость пород (от 19,6 до 29,6 %), что приводит к увеличению количества алевритового (до 50 %) и глинистого (до 70 %) материала.

Минеральный состав лёгкой фракции продуктов выветривания трубки Дачная близок к описанному для диатремы имени XXIII съезда КПСС, тогда как компоненты тяжёлой фракции существенно отличаются: тут доминируют гранаты (до 25 %) и пикроильменит (до 40 %). Другие минералы присутствуют в резко подчинённом количестве и распределены неравномерно по различным гранулометрическим классам [15, 18–20]. В целом количество терригенных минералов тяжёлой фракции значительно уменьшается в выветрелых образованиях (интервал 16,5–50,0 м), где резко возрастает относительное значение аутигенных компонентов: пирита (до 90 %), гидроксидов железа (до 50), барита (до 20), а в верхних частях профиля – и сидерита (до 70 %).

В продуктах выветривания кимберлитовых пород доминирует (табл. 2) Mg-Fe-монтмориллонит, ассоциирующий с переменным количеством неупорядоченной монтмориллонит-гидролюдистой смешаннослоистой фазы. Отмечено участки КВ, обогащённые разновидностью монтмориллонита, близкой к Са-форме [18], хотя есть и минерал со смешанным составом катионов в межслоевых промежутках структуры. По данным электронной микроскопии, монтмориллонит в образцах как из верхней части КВ, так и более глубоких частей изученных разрезов представлен очень мелкими и тонкими псевдоизометричными пластинками.

Таблица 2

Результаты электронографического изучения слоистых силикатов из образований коры выветривания кимберлитов трубки Дачная

Глубина, м	Порода	Глинистые минералы, их поли-типные модификации (степень совершенства структуры, значение параметра <i>b</i> , нм)
Скважина 1		
16,7–19,7	Сильно выветрелый кимберлит: серовато-коричневый	Ди-сл 1М (I; 0,902), Кл (II; 0,890)
19,9	серовато-грязно-коричневый	Ди-сл 2М ₁ (I; 0,902), Три-сс (II; 0,926), Кл (II; 0,890)
22,2	серовато-коричневый	Ди-сл 2М ₁ (II; 0,902), Кл (II; 0,890)
24,0–29,0	грязно-жёлтый	Хл δ (V; 0,925)
29,4	серовато-коричневый	Хл δ (V; 0,924), Ди-сл (V; 00902), Хл δ (II; 0,925)
31,8	серовато-жёлтый	Ди-сл (II; 0,903), Три-сс (III; 0,926)
34,0–39,0	грязно-серовато-жёлтый	Хл δ (II; 0,924)
40,0–43,0	серовато-жёлтый	Хл δ (I; 0,923)
43,8	серовато-жёлтый	Ди-сл 2М ₁ (VI; 0,901), Три-сс (VI; 0,925)
44,0–49,0	Выветрелый желтоватый кимберлит	Хл δ (II; 0,926)
51,5	Слабоизменённый серый кимберлит	Ди-сл (VI; 0,905), Хл (VI; 0,924)
54,0	Изменённый желтоватый кимберлит	Хл δ (IV; 0,926)
76,5	Слабосцементированный кимберлит	Хл δ (VI; 0,923), Три-сс (VI; 0,922)
90,5	Слабосцементированная серая порода	Хл δ (VI; 0,923), Три-сс (0,922)
Скважина 2		
54,0–59,0	Слабосцементированный кимберлит: желтовато-серый	Хл δ (IV; 0,925)
64,0–69,0	грязно-желтовато-серый	То же
79,0–84,0	грязно-серый	Хл δ (IV; 0,927)
89,0–94,0	желтовато-грязно-серый	То же
134,0–139,0	серый	– ” –
144,0–150,0	грязно-серый	– ” –

П р и м е ч а н и е. Минералы (в таблице приведены в порядке убывания): Ди-сл – диоктаэдрическая слюда, Кл – каолинит, Три-сс – триоктаэдрический слоистый силикат, Хл – хлорит; политипные модификации: 1М – однослойной слюды, 2М₁ – двухслойной гидрослюды, δ – хлорита; I–VI – степень совершенства структуры: I – упорядоченная, II – упорядоченная с некоторыми нарушениями, III – упорядоченная с существенными нарушениями, IV – полунепорядоченная, V – неупорядоченная, VI – полностью неупорядоченная. Аналитик З. Врублевская (ИГЕМ РАН).

В подчинённом количестве в пелитовой составляющей наблюдаются каолинит, гидрослюда, хлорит, серпентин, в отдельных образцах – палыгорскит. Электронно-микроскопические исследования показали, что даже в верхней час-

ти ряда изученных разрезов КВ преобладают частицы каолинита неправильной формы, имеющие обычно не более двух–трех граней (характерны для псевдогексагональных кристаллов). Обычно такая форма частиц каолинита в терригенных отложениях исследуемого региона связана с механическим разрушением его в процессе переноса [8, 9, 20, 23]. Поэтому наличие частиц каолинита неправильной формы в КВ и кимберлитовых породах более глубоких горизонтов трубки Дачная обусловлено [15, 18], в основном, гидротермальной и гипергенной переработкой ксенолитов терригенных и терригенно-карбонатных пород, вмещающих кимберлитовое тело. Отметим, что в изученных образцах из отдельных разрезов, вскрывших преимущественно средние части трубки, каолинита вообще нет, что подчёркивает происхождение обломочных частиц каолинита за счёт изменения и разрушения ксенолитов терригенно-карбонатных и терригенных пород, которыми обычно обогащены приконтактные части диатремы.

Примесь гидрослюды, идентифицируемая в ряде изученных образцов на дифрактометрических кривых по серии диагностических рефлексов, кратных 1,0 нм, иногда достигает 20 %. Максимальная концентрация минерала обычно приурочена к приконтактным частям диатремы. По данным электронной микроскопии, в кимберлитовой основной массе пород трубки преобладают кластеры из плоскопараллельных сростков удлинённых частиц, каждый из которых смещён [13, 18] относительно ниже- и вышележащего. Толщина таких кластеров обычно уменьшается к краям, имеющим часто зазубренные контуры. Индивидуальные псевдоизометричные и удлинённые частицы гидрослюды в изученных профилях диатремы обычно более мелкие и тонкие. Такие морфологические особенности гидрослюды, как и их пространственная приуроченность, указывают на то, что большая часть их связана с разрушением ксенолитов терригенно-карбонатных пород, содержащих значительное количество гидрослюды [10–13, 15–19].

Хлорит, по данным электронографических исследований (см. табл. 2), и в толще слабо изменённых гипергенными процессами кимберлитов, и в большей нижней части развитых на них элювиальных образований имеет полубеспорядочную структуру, состоящую из пакетов δ . На электронограммах от косых текстур он представлен набором чётких отражений только с индексами $k = 3n$ (характеризуют структурный тип пакета). Рефлексы с индексами $k \neq 3n$ размыты в диффузные полосы, что свидетельствует о статистическом смещении пакетов на $\pm b/3$. В нижних горизонтах описываемого профиля (90–150 м) глинистая фракция представлена почти мономинеральным хлоритом. Однако на глубине 70–90 м, наряду с хлоритом, в качестве примеси появляется разупорядоченная триоктаэдрическая слюда. С глубины около 50 м вверх по разрезу в элювии фиксируют диоктаэдрический слюдистый материал, который в самых верхних горизонтах отчётливо диагностируется как диоктаэдрическая гидрослюда $2M_1$ с невысокой степенью структурного совершенства. В ассоциации с этой гидрослюдой есть каолинит с относительно упорядоченной структурой. В ряде прослоев этой части разреза фиксируют также примесь либо хлорита, либо неупорядоченной триоктаэдрической слюды.

Для КВ кимберлитов трубки Дачная, вскрытых скв. 6 (см. рис. 3), характерна незначительная подвижность главнейших химических элементов. Некоторое исключение составляют лишь кремнезём и кальций. Для Si типичны очень резкие изменения концентрации (от 0,9496 до 0,2133 г/см³), что связано не с перераспределением компонента под действием физико-химических процессов выветривания, а в основном с неоднородностью пород в данном разрезе (соответственно, с переменным содержанием в них пелитоморфных выделений кварца, а также кальцита и доломита). В процессе выветривания кимберлитов трубки происходит вынос MgO (от 0,2965 до 0,0641 г/см³), а также резкое перераспределение CaO, FeO и CO₂, обусловленное разложением хлорита и доломита с образованием в верхних горизонтах разреза сидерита. Статистическим сравнением стандартных отклонений с исходным составом пород мы получили такой ряд подвижности элементов по разрезу: CaO > FeO > CO₂ > TiO₂, Al₂O₃ > Na₂O. Колебания в содержании остальных компонентов незначительны. Характерной чертой изученного профиля КВ при общей сравнительно высокой организованности петрохимической системы (сумма первых четырех факторов превышает 90 %) является почти одинаковый вклад первого и второго факторов в общую изменчивость системы. Это равенство свидетельствует о протекании в КВ двух близких по интенсивности процессов, изменяющих первичный облик кимберлитовых пород трубки. В соответствии с выделенными в породах группами компонентов (Al₂O₃-Fe₂O₃-FeO-MnO-K₂O-P₂O₅, CaO-Na₂O, TiO₂-K₂O), первый фактор управляет поведением Al, Fe³⁺, Fe²⁺, Mn, K и P (фиксация в породах), а также Ca (вынос). Второй фактор определяет накопление в отдельных участках (скв. 6, гл. 30 м и др.) CaO и CO₂, что связано, в основном, с карбонатизацией отдельных участков разреза. Этот фактор позволяет оценивать масштабы выноса из породы SiO₂ и Al₂O₃, частичное перераспределение и окисление Fe с образованием Fe₂O₃. Третий фактор управляет поведением TiO₂, частично – окисленного железа и Na₂O (фиксация).

При общем монотонном изменении по разрезу значений концентрации элементов, соответствующих первому фактору, наблюдается резкий положительный скачок их в приповерхностных пробах (скв. 6, инт. 18–25 м). Границей действия второго фактора является глубина примерно 50–52 м, однако в общем она совпадает с условной границей между кимберлитовыми породами трубки и их продуктами, существенно изменёнными гипергенными процессами. Выше этой глубины значения второго фактора положительно значимы, ниже – с отрицательными факторными нагрузками. Резкие положительные значения типичны также и для третьего фактора (интервал 30–50 м). В целом для рассмотренного профиля КВ характерно довольно монотонное распределение главнейших акцессорных элементов, что подчёркивает отмеченное выше сравнительно небольшое химическое преобразование кимберлитов данной трубки [15, 35] по сравнению с другими диатремами СП. Тенденция к общему накоплению в КВ кимберлитов трубки Дачная отмечена только для Be, Mn и B, а к общему уменьшению концентрации – для Sr. На основании этого в продуктах КВ выделено такие парагенетические ассоциации элементов: Be-V-Ga-P, Mn-Co-B, Cu-Nb, Na-Cr, Pb-Cs.

Трубка Таёжная выполнена в основном кимберлитовой брекчией, верхние горизонты которой (до глубины примерно 27–28 м от поверхности) сильно изменены и представляют собой типичную элювиальную КВ [15, 18, 23]. Юго-восточная часть трубки перекрыта маломощной (первые метры) толщей осадочных пород J_1 . Граница между сравнительно плотными и выветрелыми кимберлитами проходит на различной глубине – от 50–60 м в приконтактных частях трубки до 20–25 м в центральных. Вверх по разрезу выветрелой толщи цвет кимберлита изменяется от голубовато-серого, серого, серовато- и голубовато-зеленого до желтовато-коричневого и красновато-бурого.

Кору выветривания этих кимберлитов мы изучали по разрезу скв. 74/1, а также по нескольким искусственным обнажениям в северо- и юго-восточной части диатремы. В процессе выветривания постепенно уменьшается средняя плотность пород (от 2,43 до 1,54 г/см³) и увеличивается их общая пористость (от 12,05 до 43,68 %). Увеличивается также количество пелитовой составляющей, отчего содержание фракции < 0,01 мм в верхней части разреза достигает 88 %. Наибольший выход тяжелой фракции (до 48 %) отмечен в гранулометрических классах 1,0–0,5 и 0,50–0,25 мм, а в более мелких классах её содержание редко превышает первые проценты. В легкой фракции пород доминируют глинисто-железистые (27–47 %), глинисто-карбонатные (11–23) и глинисто-кремнистые (до 28 %) образования. Содержание кварца в целом невелико, хотя в отдельных пробах из верхов профиля достигает 32 %. Содержание полевых шпатов обычно не превышает 10 %. Тяжелая фракция обогащена ильменитом (45–62 %). Содержание неустойчивых (слюды, пироксены и амфиболы) и умеренно устойчивых (группа эпидота и апатит) минералов не превышает в сумме 20 %. Отмечено незначительные колебания в распределении весьма устойчивых минералов тяжелой фракции – гранатов (7,8–12,6 %), турмалина (0,8–3,9) и циркона (4,3–9,3 %). В составе аутигенного комплекса минералов доминируют [15, 18] гидроксиды железа (34,7–50,0 %), пирит (23,1–35,9) и барит (23,8–29,4 %).

Для описываемой КВ характерны относительно невысокая подвижность основных элементов и отсутствие резких колебаний в содержании преобладающих компонентов. Ряд подвижности химических компонентов с тенденцией к накоплению имеет такую последовательность, г/см³: K₂O – от 0,0059 до 0,0348, Al₂O₃ – 0,0376–0,0948, Fe₂O₃ – 0,0585–0,1039. В общем балансе вещества прослежен вынос таких элементов, как Cr₂O₃ (от 0,0062 до 0,0013 г/см³), CaO (от 0,6309 до 0,1813), CO₂ (0,4117–0,1679) и P₂O₅ (от 0,0557 до 0,0052 г/см³). Методом факторного анализа [4, 35] выделены ассоциирующие группы химических компонентов: Cr₂O₃–CaO–Na₂O–P₂O₅–CO₂–F; Fe₂O₃–FeO–MgO–CoO–NiO.

В строении *трубки Амакинская* также преобладают кимберлитовые брекчии. В верхних горизонтах тела отмечена КВ мощностью до 20 м, которую перекрывают четвертичные отложения (до 5 м). Наиболее изменены кимберлиты в приконтактных частях диатремы. В зависимости от степени преобразования окраска пород изменяется от голубовато-серой (у плотного кимберлита) до серовато-желтой и желтовато-бурой (у выветрелых). В верхних частях трубки породы сильно изменены и превращены в рыхлые желтовато-бурые глинистые образования. Только в некоторых обохренных обломках отмечаются реликты исходных пород. Глубина залегания затронутых выветриванием кимберлитов на от-

дельных участках достигает 45–50 м. Однако условную границу КВ кимберлитов, по нашим данным, можно провести на глубине ~ 25 м. Комплекс минералов лёгкой, тяжёлой и глинистой фракций близок к описанному выше для других диатрем Мирнинского кимберлитового поля.

Маломощная КВ (первые метры) развита также в верхних частях кимберлитовой трубки *Интернациональная*. Здесь не было глубокой переработки материала исходных пород, даже с учётом того, что часть элювиальных продуктов была размыта с образованием россыпи № 2 и других прилегающих к трубке алмазопоявлений. Вещественный состав этой КВ мы изучали по керну, вскрытому скважинами 109 и 110, а также канавой № 1. Оказалось, что выветриванию подверглись плотные серые и голубовато-серые кимберлитовые брекчии. Вверх по разрезу за счёт увеличения концентрации гидроксидов железа окраска пород изменяется до желтовато-серой, зеленовато-жёлтой и желтовато-бурой. Четких следов изменения первичных минералов кимберлитов при выветривании здесь нет. Только флогопит в верхних частях КВ полностью изменён и замещён Fe-Mg-хлоритом. В составе пелитовой составляющей, как и в других диатремах района, доминируют монтмориллонит и монтмориллонит-гидрослюдистая смешаннослоистая фаза, которые ассоциируют с переменным (в целом небольшим вплоть до полного отсутствия в ряде образцов) количеством гидрослюды и тонкодисперсного слабо окристаллизованного хлорита.

Несколько отличаются от описанных выше профилей КВ в Малоботубинском алмазоносном районе элювиальные образования, развитые в верхних частях трубок Ботубинская и Нюрбинская в Накынском кимберлитовом поле *Среднемархинского алмазоносного района* СП. Тектонически район приурочен к области сочленения Анабарской антеклизы с Вилюйской синеклизой [22]. Его пересекают Вилюйско-Мархинская и Среднемархинская зоны разломов. Первая сформировалась не позднее среднего палеозоя и ограничивает с северо-запада среднепалеозойский Патомско-Вилюйский авлакоген и мезозойскую Вилюйскую синеклизу. Это широкая (более 60 км) полоса разломов, залеченных дайками долеритов. На её пересечении с разломами Среднемархинской зоны расположено Накынское кимберлитовое поле. Среднемархинская зона имеет северо-западное простирание и, как и Вилюйско-Мархинская, сопровождается дайками долеритов. Трубки Ботубинская и Нюрбинская находятся на расстоянии 3 км друг от друга и приурочены к Вилюйско-Мархинской зоне разломов. Они прорывают терригенно-карбонатные породы кембрия и нижнего ордовика и перекрыты терригенными образованиями нижней юры.

Трубка *Ботубинская* в плане имеет неправильную форму (сочетание линзовидной юго-западной части и овально-округлой северо-восточной). В строении трубки выделяют такие элементы: подводный канал (дайкообразное тело), диатрема и кратер. Все встреченные типы пород можно разделить на три фации кимберлитового магматизма: гипабиссальную, или субвулканическую (порфирные кимберлиты), жерловую (автолитовые кимберлитовые брекчии) и кратерную (кимберлитовые туфобрекчии).

Трубка *Нюрбинская* эродирована на уровне диатремной части и представлена лишь двумя морфологическими элементами – дайкой и диатремой. В плане она имеет овально-линзовидную форму, размер – 380 × 180 м, по длинной оси

вытянута в северо-восточном направлении, с небольшим раздувом на северо-восточном фланге и незначительным сужением в центре западной части трубки. С глубиной морфология трубки несколько осложняется. В северном и южном простирании от трубки прослеживается зона повышенной трещиноватости рудовмещающих пород, выполненная маломощными дайками порфировых кимберлитов. Поверхность рудного тела неровная (вариация достигает 12 м), наибольший эрозионный срез фиксируют в юго-западной части. В верхней части кимберлитовмещающие породы представлены осадочными образованиями мархинской свиты C_3 и олдондинской свиты O_1 .

Разрез верхнекембрийской толщи представлен преимущественно доломитами, в меньшей степени известняками. Характерны прослои тонковолокнистых пёстро- и красноцветных доломитистых мергелей и аргиллитов с широко распространёнными трещинами усыхания. Отмечено также слои мощностью до первых метров, сложенные красноцветными аргиллитами и глинистыми алевролитами с массивной текстурой. Они имеют микроагрегатное строение, неравномерную примесь песчаного материала и осколчатую отдельность. На более глубоких горизонтах кембрийского разреза фиксируют прослои седиментационных брекчий мощностью до 0,5 м. Брекчии состоят из угловатых, часто уплощенных обломков гравийно-мелкогалечной размерности. Связующая масса составляет 25 % объёма породы и сложена глинистым агрегатом. Обломочный материал представлен в основном подстилающими глинисто-карбонатными породами, реже известняками и доломитами. Для брекчий характерна плохая сортировка и отсутствие слоистости.

Перекрывающие кимберлитовые трубки породы представлены нижнеюрскими терригенно-карбонатными образованиями мощностью до 70 м. Они сложены песками, слаболитифицированными песчаниками, аргиллитами и алевролитами с линзами и прослойками известняков. В нижней части толщи прослежено маломощный горизонт гравелитов, которые состоят из среднесортированных обломков выветрелых карбонатных пород, цементированных глинисто-песчаным материалом.

Среди встречающихся в породах трубок Нюрбинская (рис. 4, *a*) и Ботуобинская (см. рис. 4, *б*) породообразующих минералов по составу преобладают карбонатные и силикатные. Они формировались в постмагматическую стадию становления кимберлитовых диатрем и в процессе их выветривания [18, 22]. По отношению к процессам выветривания их можно разделить на исходные (материнские) и новообразованные (остаточные, инфильтрационные). К первым принадлежат все минералы материнской породы, независимо от их генезиса, то есть минералы, возникшие до начала выветривания (первичные и вторичные минералы кимберлитов, а также различных ксенолитов). Среди силикатов к исходным относятся слюды, образовавшийся по ним хлорит, отчасти кварц, серпентин и тальк, а также сугубо “ксенолитовые” полевые шпаты. К новообразованным минералам, которые определяют характер КВ, относятся силикаты, представленные смектитом (в основном монтмориллонитом) и каолинитом, а также большинство пелитоморфного кварца и халцедон. Среди экзогенных образований есть гидроксиды железа и сидерит (формировался в процессе инфильтрации поверхностных растворов).

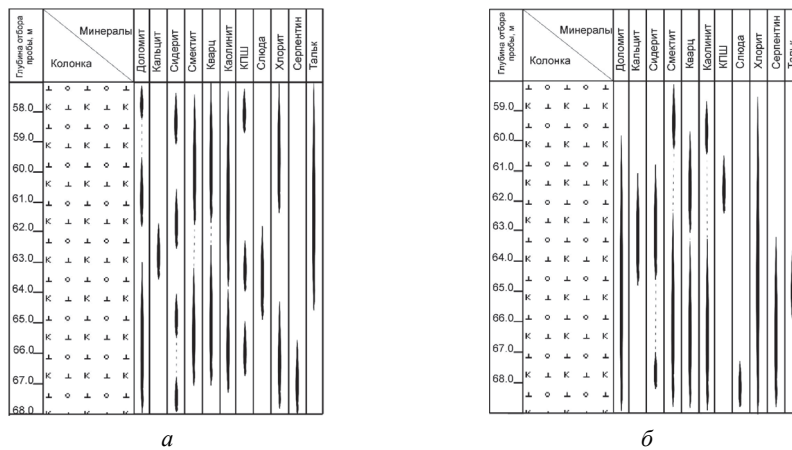


Рис. 4. Распределение доминирующих минералов в профилях выветривания трубок Нюрбинская (а) и Ботубинская (б).

В колонке – выветрелая автолитовая кимберлитовая брекчия.

Анализ минерального состав КВ кимберлитовых трубок Накынского поля даёт возможность выделить ряд общих закономерностей. Прежде всего, характерна общность в исходных вторичных, возникших ещё до начала выветривания образований. Общим трубкам свойственно обогащение отдельных участков Al-серпентином (септохлоритом), содержание которого по разрезу скважин сравнительно постоянно и исчисляется десятками процентов. Вместе с тем, слюду в КВ кимберлитов фиксируют довольно редко и в небольшом количестве, зато встречается тальк. Серпентин в обоих кимберлитовых телах прослежено только в нижней части КВ, его сравнительно мало. Среди карбонатов встречаются (см. рис. 4) кальцит и доломит, причём содержание доломита в элювии обеих диатрем несколько повышенное. Кроме этих минералов, которые являются вторичными по отношению к исходному оливиновому кимберлиту, в КВ содержатся полевые шпаты, вынесенные из фундамента и не успевшие разрушиться в процессе выветривания и предшествующего ему гидротермального изменения. Породы обеих трубок также обогащены вторичным мелкозернистым (до пелитоморфного) кварцем. Обычно он ассоциирует с монтмориллонитом (смектитом) или каолинитом, содержание которых довольно значительное и не сопровождается интенсивным обохриванием. Сидерит в КВ образует систему прожилков, а также встречается в виде выделений, что свидетельствует о его гипергенном происхождении.

Все перечисленные особенности состава КВ двух кимберлитовых диатрем указывают на сходство постмагматических преобразований в процессе становления этих тел, а также на подобные условия их выветривания, главные факторы которого – климат и гидродинамика. Об условиях формирования погребённых КВ свидетельствуют ассоциации минералов в составе этих образований, а также их свойства и поведение в неравновесных физико-химических условиях. Для выяснения динамики формирования КВ описываемых кимберлитовых трубок детальнее рассмотрим отдельные минералы.

Как уже отмечено, главный карбонатный минерал – кальцит, который образуется на всех стадиях формирования и становления кимберлитовых тел. Его присутствие в КВ свидетельствует о рН среды, в которой находились кальцит-содержащие породы. Разрушение кальцита в процессе выветривания происходит, главным образом, под воздействием H_2CO_3 . Сероводородистая кислота в таких условиях является неустойчивой, вследствие окисления серы она превращается в серную кислоту, под воздействием которой кальцит преобразуется в гипс. На разрушение кальцита значительно влияет агрессивная составляющая угольной кислоты, а именно та её часть, которая израсходуется на растворение углекислого кальция по уравнению $CaCO_3 + H_2O = Ca_2 + 2HCO_3$. Данный процесс обратим, поэтому после полного израсходования агрессивной углекислоты наступает равновесие, с последующим удалением CO_2 реакция пойдёт в обратном направлении. Этим объясняется появление кальцита в верхних частях КВ (в более низких частях его нет).

Доломит более устойчив к кислотам, чем кальцит, в связи с чем его фиксируют в зонах, лишенных карбонатов кальция. В отличие от кальцита, образование в КВ сидерита связано с окислительно-восстановительным потенциалом среды Eh, в зависимости от которого могут возникать оксиды (гидроксиды) железа или карбонаты. Сидерит может образоваться даже в слабокислых условиях, при рН раствора, равном немного больше пяти, когда существование кальцита невозможно. Подобные условия в ходе выветривания обеспечены наличием в перекрывающих породах органического вещества, окисление которого приводит к предохранению поступившего из исходных пород железа от окисления и содействует образованию карбоната.

Угольная кислота влияет на изменение и возникновение главных силикатных минералов КВ, в первую очередь, каолинитов. Также под её влиянием на Al-содержащие минералы образуется каолинит. Создавая кислые условия, углекислота содействует полимеризации находящейся в растворе кремневой кислоты с образованием кварц-халцедоновых агрегатов. Сонахождение кварца с каолинитом, а также пропорциональное уменьшение в некоторых пробах хлорита и монтмориллонита свидетельствует о том, что источником кремнекислоты были магнетиально-железистые слоистые силикаты, которые под воздействием углекислых растворов и органических кислот разрушались с удалением магнезии и отчасти железа, а порода обогащалась кварцем. Относительно небольшая часть глинозёма исходных минералов в данных условиях связывалась в каолинит.

Таким образом, проведенные исследования в целом подтверждают основные закономерности обычной вертикальной зональности КВ на кимберлитовых породах СП, особенно в случае их перекрытия мезозойскими осадочными толщами – когда в любом элювиальном профиле с некоторой долей условности можно выделить три зоны: нижнюю, среднюю и верхнюю. Нижняя, соответствующая зоне дезинтеграции, содержит исходные слабо химически преобразованные породы, затронутые лишь трещиноватостью (то есть действием процессов преимущественно физического изменения). Средняя, выделяемая как зона выщелачивания, отличается от нижней интенсивной химической переработкой первичных минералов с образованием (рис. 5) преимущественно метастабильных вторичных гипергенных минералов.

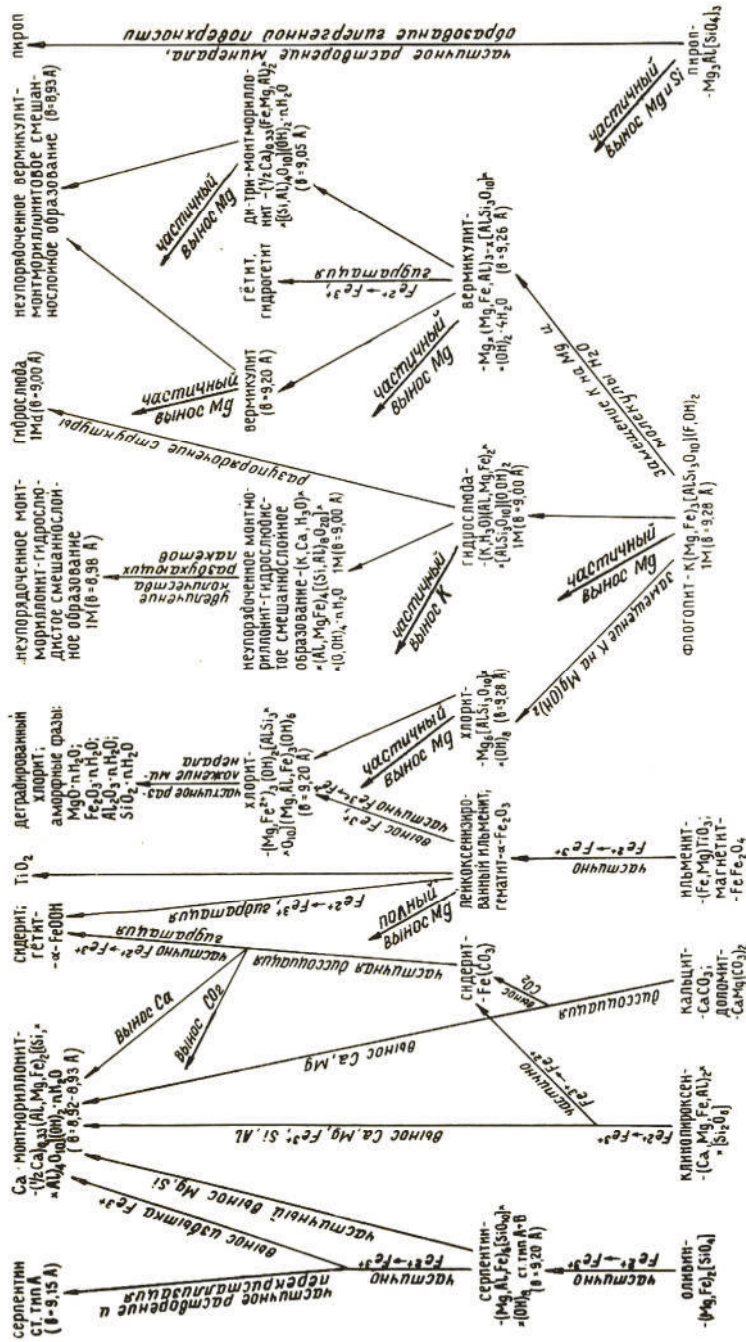


Рис. 5. Схема преобразования минералов в коре выветривания кимберлитовых пород.

Верхняя зона – это зона гидролиза, в которой первичные и промежуточные вторичные минералы и дальше преобразуются в наиболее устойчивые в гипергенных условиях фазы. Возникающие при этом в каждой зоне вторичные минералы непосредственно связаны с типом исходных пород, то есть их минералогическими особенностями и последовательно изменяющимися по профилю выветривания гидрохимическими условиями среды.

Приведенные выше данные свидетельствуют о таком: если в элювиальном профиле кимберлитов трубки имени XXIII съезда удастся выделить упомянутую выше зональность, то в остальных диатремах и Малоботуобинского алмазоносного района (Дачная, Таёжная, Амакинская, Интернациональная), и Среднемархинского (Нюрбинская, Ботуобинская) чёткой смены отдельных минералогических зон нет, что во многом связано с составом исходных пород и особенностями их постмагматического и гипергенного изменения. Часто это обусловлено сравнительно более рыхлым сложением кимберлитового материала на значительную глубину и сравнительно небольшим размером диатрем. Поэтому преобразование исходных пород таких трубок определено степенью развития в отдельных их частях трещиноватости, что приводит к различной по интенсивности циркуляции между образующимися отдельностями вадозных вод и пневматолитово-гидротермальных растворов. Такой механизм выветривания обуславливает последовательное зональное изменение не всего разреза одновременно, а лишь каждого фрагмента дезинтегрированной породы от поверхности или приконтактных частей к центральным участкам диатрем.

Однако, несмотря на различие в геолого-вещественном строении отдельных кимберлитовых диатрем, процессы изменения в их разрезах первичных минералов и формирование вторичных фаз являются общими (см. рис. 5), причём природа вторичных фаз непосредственно связана со структурными и кристаллохимическими особенностями исходных минералов. По характеру преобразования их можно разделить на две большие группы. К первой относятся минералы островной, цепочечной, ленточной и каркасной структуры, ко второй – слоистой. Минералы первой группы в процессе гипергенного преобразования испытывают растворение, и из возникающих растворов (в зависимости от кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных параметров среды) кристаллизуются те или иные новые минералы. Гипогенные слоистые силикаты (главным образом слюдистого типа) подвергаются деградационной трансформации с формированием в соответствии с гидрохимической обстановкой либо иных политипных модификаций тех же видовых разновидностей первичных минералов, либо новых индивидуальных слоистых минералов, а также широкой гаммы смешанно-слоистых образований. Подвергшиеся выветриванию исходные минералы, согласно их структурным и кристаллохимическим особенностям, обладают различной устойчивостью в процессе гипергенного преобразования пород (см. рис. 5). В этом отношении главнейшие породообразующие минералы можно расположить в порядке уменьшения их стабильности так: кварц, калиевые полевые шпаты, амфиболы, пироксены, кислые плагиоклазы, основные плагиоклазы, оливин, вулканическое стекло, карбонаты и соли. Соответственно, слоистые силикаты образуют такую последовательность [19, 23]: мусковит и диоктаэдрические гидрослюды $2M_1$, глауконит, селадонит и другие гидрослюды $1M$, диок-

таэдрические разновидности монтмориллонит-гидролюдаистых смешаннослоистых образований и монтмориллонита, ди-триоктаэдрические разновидности смешаннослоистых образований и хлорита, триоктаэдрические монтмориллонит и хлорит, хлорит-монтмориллонит и хлорит-вермикулит, триоктаэдрические разновидности слюд и гидрослюд и, наконец, серпентин.

В изученных кимберлитовых породах содержатся гипогенные минералы с весьма различной структурой, в том числе часть серпентина, слюды (преимущественно флогопит), полевые шпаты, роговая обманка, карбонаты и разнообразные оксиды и гидроксиды элементов группы железа. Поэтому они, в соответствии с их физико-химическими свойствами, в определенной последовательности преобразуются (см. рис. 5) в новые гипергенные фазы.

Например, для гипогенных разновидностей *серпентина* в ряде изученных нами кимберлитовых тел установлена смесь политипных модификаций $A+B$. На ранних этапах выветривания при сохранении первичных щелочно-кислотных и окислительно-восстановительных условий, но снижении термобарических параметров среды они перекристаллизуются в наиболее низкотемпературную модификацию A . В дальнейшем, по мере снижения как щелочности, так и окислительно-восстановительного потенциала среды, происходит интенсивное инконгруэнтное растворение серпентина, и из продуктов его деструкции вначале образуется $Mg-Fe^{2+}$ -монтмориллонит (то есть минерал триоктаэдрического типа). Развитие изменений гидрогеохимических условий среды на более поздних этапах элювиального процесса в указанном направлении приводит к возникновению $Mg-Fe^{3+}$ -монтмориллонита промежуточного ди-триоктаэдрического типа, а затем – $Fe^{3+}-Al$ -разновидности, соответствующей собственно диоктаэдрическому типу. Слюды, в зависимости от их кристаллохимических особенностей, последовательно преобразуются в другие слоистые силикаты. *Флогопит* на начальных этапах гипергенного изменения в восстановительной обстановке замещается *хлоритом*, причём в зависимости от конкретного химизма среды возникают различные разновидности минерала – от $Fe^{2+}-Mg$ - до практически Mg -типа, а в окислительной обстановке по флогопиту развиваются *вермикулит* и последующие продукты преобразования вермикулита. При этом вначале за счет изменения вермикулита возникает парагенетическая ассоциация $Mg-Fe^{3+}$ -монтмориллонит + вермикулит. А когда в микроблоках первичного минерала остаются сростки, содержащие лишь до десяти элементарных слоев вермикулита, то структура указанной выше ассоциации гомогенизируется с образованием неупорядоченной вермикулит-монтмориллонитовой смешаннослоистой фазы. Последующая полная диоктаэдризация вермикулитовых пакетов и преобразование их в монтмориллонитовые приводят к формированию относительно однородной диоктаэдрической разновидности минерала. В ряде случаев в процессе преобразования флогопита возникает также небольшое количество гидрослюды $1M$.

Близкие изменения (с учетом различия в химизме) претерпевает также *биотит*, попадающий в кимберлиты благодаря разрушению биотитсодержащих ксенолитов. В отличие от рассмотренных выше слюд (преимущественно модификация $1M$ триоктаэдрических слюд, в октаэдрических позициях которых находятся в основном Fe^{2+} и Mg), диоктаэдрические слюды (в частности *мусковит*) содержат в октаэдрах Al и Fe^{3+} , им присущ политип $2M_1$. Благодаря такому

химизму и более благоприятному сочетанию отдельных элементов структуры диоктаэдрические слюды более устойчивы, чем их триоктаэдрические аналоги. В результате этого они сохраняются в профилях выветривания вплоть до нижних частей верхней зоны. *Роговая обманка* (также попадающая в кимберлиты за счёт разрушения ксенолитов) на ранних стадиях выветривания инконгруэнтно растворяется. Из формирующихся растворов в зависимости от скорости выноса магния и окисления железа возникает несколько разновидностей монтмориллонита – от три- до собственно диоктаэдрической. *Плагиоклазы* на ранних стадиях гипергенного преобразования (как серпентин и роговая обманка) инконгруэнтно растворяются, и из продуктов их деструкции синтезируется диоктаэдрический монтмориллонит, структурные особенности которого (в первую очередь, структурная упорядоченность) определяются кислотностью–основностью исходных плагиоклазов. Основные плагиоклазы с преимущественным заселением структурной позиции в пустотах трёхмерного тетраэдрического каркаса катионами Ca^{2+} обычно являются гомогенными образованиями. Из продуктов их разрушения, аналогично Mg-Fe-силикатам, формируется монтмориллонит с относительно упорядоченной структурой. В отличие от этого, по кислым плагиоклазам (как и за счёт раскристаллизации кислого витрокластического материала) образуется монтмориллонит с весьма разупорядоченной структурой. Это обусловлено тем, что кислые и средние плагиоклазы, содержащие существенную примесь щелочных катионов, по данным электронной микроскопии, представляют собой тонкие структуры распада твердых растворов с переслаиванием доменов, попеременно обогащённых Na и Ca, то есть имеют гетерогенное строение. За счёт наиболее гетерогенных разновидностей плагиоклаза (типа олигоклаз-андезина) одновременно с монтмориллонитом в щелочных условиях иногда кристаллизуется галлуазит – крайняя разупорядоченная разновидность минералов из двухэтажных слоев.

Монтмориллонит – главнейший из промежуточных вторичных минералов – вследствие слабой устойчивости в профилях выветривания одновременно с синтезом подвергается деструкции на участках развития кислых условий, особенно на поздних этапах выветривания. Деструкция сопровождается выносом из системы минералообразования щелочей (Na, K), щелочных земель (Ca, Mg) и частично Si. В этом случае из инертных элементов, в частности Al, а также Si, синтезируется каолинит. Наиболее высокой реакционной способностью обладает та диоктаэдрическая разновидность монтмориллонита, которая генетически связана с преобразованием кислых и частично средних плагиоклазов и витрокластитов, то есть с разупорядоченной структурой. Низкая стабильность диоктаэдрического монтмориллонита в процессе гипергенеза подчеркнута развитием за счёт продуктов его деструкции ещё в средней зоне профиля выветривания крупных вермикулитоподобных сростков каолинита, который благодаря унаследованности структурных свойств от минерала-предшественника имеет структуру низкой степени совершенства. В результате интенсивного выноса из элювиальных толщ над кимберлитовыми диатремами части подвижных элементов монтмориллонит и монтмориллонит-гидрослюдистые смешаннослоистые образования в верхней зоне профиля выветривания, соответственно, бесслудистых и слудистых разновидностей кислых пород практически не формируются [15, 18]. В

отличие от этого в профилях выветривания основных и ультраосновных пород (где значительная часть монтмориллонита синтезируется за счет Fe-Mg-силикатов) для возникновения кислых условий и существенной концентрации Al необходимо удаление из среды более значительного количества подвижных элементов. Поэтому в условиях повышенного содержания в среде Fe²⁺ (в частности, в форме пирита), блокирующего рост крупных кристаллов каолинита, каолинит кристаллизуется в виде более мелких частиц, которые одновременно имеют высокую степень совершенства структуры с чётким проявлением триклинной политипной модификации. Как и в профилях выветривания кислых и средних пород, это связано со структурными особенностями минерала-предшественника, то есть первично возникающего в элювии этих пород за счет Mg-Fe-минералов триоктаэдрического монтмориллонита, который отличается от его диоктаэдрического аналога большим совершенством структуры. Более упорядоченной структурой, чем монтмориллонит, связанный с преобразованием кислых и средних плагиоклазов, обладает его разновидность, возникающая за счёт разложения основных плагиоклазов, то есть существенно обогащённых щелочно-земельным катионом Ca²⁺. На фоне указанной закономерности (приуроченности каолинита различной дисперсности к продуктам выветривания определённых типов пород) следует иметь в виду, что при интенсивном дренаже слабо раскристаллизованных туфов и туфобрекчий трубок взрыва, открытых на этих же территориях СП [15, 18, 35], благодаря быстрому выносу из системы минералообразования подвижных элементов также формируются крупные сростки каолинита. В целом же медленное преобразование монтмориллонита в профилях выветривания основных и ультраосновных пород определяет его наличие вплоть до верхней зоны этих профилей.

Ещё раз отметим, что если в единичных случаях мы имеем дело с глубоко химически переработанными элювиальными образованиями с традиционной зональностью минеральных ассоциаций (трубка имени XXIII съезда КПСС), то в большинстве других благодаря рыхлому сложению исходных кимберлитов образуются макрооднородные элювиальные толщи. Однако микроотдельность в их пределах также имеет зональное строение с близкой к рассмотренной выше последовательностью преобразования исходных пород. Это свидетельствует о том, что протекающие в природе процессы эволюции исходных минералов кимберлитов в постмагматическую стадию и в зоне гипергенеза универсальны независимо от исходного агрегатного состояния.

Минералого-геохимические особенности различных частей и горизонтов КВ кимберлитовых диатрем позволяют сделать вывод, что для лучшей и более полной характеристики профилей переменного состава необходимо увеличивать количество изучаемых разрезов, обязательно характеризующих центральные и приконтактные части геологических объектов. Большое значение это имеет и при сравнении между собой разрезов, вскрывших КВ различных кимберлитовых тел, которые на отдельных участках также могут обладать неодинаковой степенью изменения и разным составом исходных пород.

Исследованиями установлено, что одной из важнейших особенностей выветривания кимберлитов СП является стадийность изменения их важнейшего порообразующего минерала – серпентина. На относительно ранней стадии

выветривания кимберлитов (судя по значениям рН (9,46–7,10) и Eh (328–190) среды, соответствующим щелочному типу) серпентин вначале подвергается перекристаллизации, что сопровождается политипными превращениями. Установленная для минерала в нижних горизонтах смесь политипов $A+B$, а в верхах – только A является для каждой зоны профиля КВ важнейшим типоморфным признаком, отражающим специфические термодинамические параметры и отчасти химизм среды: в первом случае – в период формирования кимберлитового тела, во втором – на этапе его гипергенного изменения.

Главнейшими факторами, определяющими закономерности последовательного образования различных пород (в том числе и кимберлитов) в процессе выветривания, являются степень упорядоченности структуры гипогенных минералов, унаследованность первичных свойств в образующихся новых гипергенных фазах и универсальность протекающих при этом процессов вне зависимости от типа выветривающихся пород и особенностей их агрегатного состояния. Изученные нами разрезы вскрывают остаточную локальную КВ, находящуюся на стадии начальной гидратации и частичной перекристаллизации первичных минералов, а также выщелачивания наименее устойчивых компонентов. Поэтому изучение вещественного состава и физико-механических особенностей кимберлитов (на основе анализа политипии и степени совершенства структуры отдельных минералов) открывает возможность достаточно надёжного выделения определённой зональности в большинстве исследованных профилей. В связи с этим особое прикладное значение приобретают установленные нами закономерности изменения различных минералов (флогопит, хлорит, вермикулит, гидрослюда $1M$, серпентин, монтмориллонит, неупорядоченные монтмориллонит-гидрослюдистые и вермикулит-монтмориллонитовые смешаннослоистые образования и др.), которые в качестве типоморфных признаков можно успешно использовать для определения зрелости КВ (степени выветрелости кимберлитов) и при поисках коренных и россыпных месторождений алмазов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьев В. П. Минерагения древних россыпей алмазов восточного борта Тунгусской синеклизы / В. П. Афанасьев, Н. Н. Зинчук // Геология и геофизика. – 1987. – № 1. – С. 90–96.
2. Афанасьев В. П. Основные литодинамические типы ореолов индикаторных минералов кимберлитов и обстановки их формирования / В. П. Афанасьев, Н. Н. Зинчук // Геология рудных месторождений. – 1999. – Т. 41, № 3. – С. 281–288.
3. Афанасьев В. П. Поисковая минералогия алмаза / В. П. Афанасьев, Н. Н. Зинчук, Н. П. Похиленко. – Новосибирск : Гео, 2010. – 650 с.
4. Василенко В. Б. Петрохимические модели алмазных месторождений Якутии / В. Б. Василенко, Н. Н. Зинчук, Л. Г. Кузнецова. – Новосибирск : Наука, 1997. – 574 с.
5. Вторичные минералы кимберлитов / Н. Н. Зинчук, А. Д. Харьков, Ю. М. Мельник, Н. П. Мовчан. – Киев : Наук. думка, 1987. – 282 с.

6. Закономерности изменения мантийных минералов в коре выветривания кимберлитовых пород / В. П. Афанасьев, Н. Н. Зинчук, А. Д. Харьков, В. Н. Соколов // Минерогения зоны гипергенеза. – М. : Наука, 1980. – С. 45–54.
7. Зинчук Н. Н. О минеральном составе келифитовых кайм на гранатах из кимберлитов / Н. Н. Зинчук // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. – 1981. – Ч. 110, вып. 1. – С. 70–76.
8. Зинчук Н. Н. Состав и генезис глинистых минералов в верхнепалеозойских осадочных толщах восточного борта Тунгусской синеклизы / Н. Н. Зинчук // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. – 1981. – № 1. – С. 36–43.
9. Зинчук Н. Н. Об основных источниках глинистых минералов в мезозойских континентальных алмазоносных отложениях Западной Якутии / Н. Н. Зинчук // Геология и геофизика. – 1982. – № 8. – С. 81–90.
10. Зинчук Н. Н. Типоморфные особенности продуктов выветривания различных пород Западной Якутии в связи с проблемой поисков погребенных россыпей алмазов / Н. Н. Зинчук // Происхождение и размещение россыпей Якутии. – Якутск : ЯФ СО РАН, 1983. – С. 94–102.
11. Зинчук Н. Н. Глинистые минералы в древних корах выветривания и продуктах их переотложения в континентальных толщах Западной Якутии / Н. Н. Зинчук // Глинистые минералы в литогенезе. – М. : Наука, 1986. – С. 5–19.
12. Зинчук Н. Н. Распределение вторичных минералов в кимберлитовых породах Якутии / Н. Н. Зинчук // Изв. АН СССР. Сер. геол. – 1990. – № 5. – С. 70–83.
13. Зинчук Н. Н. Особенности состава и распределения слюдястых образований в кимберлитовых породах Якутии / Н. Н. Зинчук // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. – 1991. – № 7. – С. 58–66.
14. 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.
15. Зинчук Н. Н. Кора выветривания и вторичные изменения кимберлитов Сибирской платформы (в связи с проблемой поисков и разработки алмазных месторождений) / Н. Н. Зинчук. – Новосибирск : НГУ, 1994. – 240 с.
16. Зинчук Н. Н. Влияние вторичных минералов на облик и состав кимберлитовых пород / Н. Н. Зинчук // Геология и геофизика. – 1998. – Т. 39, № 12. – С. 1704–1715.
17. Зинчук Н. Н. Использование вторичных минералов кимберлитов – путь к совершенствованию шлихоминералогического метода поисков алмазных месторождений / Н. Н. Зинчук // Прогнозирование и поиски коренных алмазных месторождений. – Симферополь : КО УкрГГРИ, 2000. – С. 65–76.
18. Зинчук Н. Н. Постмагматические минералы кимберлитов / Н. Н. Зинчук. – М. : Недра, 2000. – 538 с.
19. Зинчук Н. Н. Средне-позднетриасовые коры выветривания в северо-восточной части Ангаро-Вилуйского прогиба / Н. Н. Зинчук, Е. И. Борис // Советская геология. – 1980. – № 4. – С. 113–125.

20. 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.
21. Зинчук Н. Н. Типоморфизм алмазов Сибирской платформы / Н. Н. Зинчук, В. И. Коптиль. – М. : Недра, 2003. – 603 с.
22. Зинчук Н. Н. Продукты выветривания кимберлитовых пород как дополнительный критерий при поисково-разведочных работах на алмазы (на примере трубок Накынского поля и Катока) / Н. Н. Зинчук, Ю. Б. Стегницкий // Геология алмазов – настоящее и будущее (геологи к 50-летию юбилею г. Мирный и алмазодобывающей промышленности России). – Воронеж : ВГУ, 2005. – С. 1369–1384.
23. Зинчук Н. Н. Древние коры выветривания и поиски алмазных месторождений / Н. Н. Зинчук, Д. Д. Котельников, Е. И. Борис. – М. : Недра, 1983. – 196 с.
24. Зинчук Н. Н. Преобразование минерального состава и структурных особенностей кимберлитов Якутии в процессе выветривания / Н. Н. Зинчук, Д. Д. Котельников, В. Н. Соколов // Геология и геофизика. – 1982. – № 2. – С. 42–53.
25. Зинчук Н. Н. Апокимберлитовые породы / Н. Н. Зинчук, Ю. М. Мельник, В. П. Серенко // Геология и геофизика. – 1987. – № 10. – С. 66–72.
26. Зинчук Н. Н. Особенности профиля коры выветривания кимберлитовых пород Накынского поля / Н. Н. Зинчук, Ю. Б. Стегницкий, Ю. М. Мельник // Проблемы прогнозирования, поисков и изучения месторождений полезных ископаемых на пороге XXI века. – Воронеж : ВГУ, 2003. – С. 74–80.
27. Зинчук Н. Н. Использование вторичных минералов кимберлитов при поисках алмазов / Н. Н. Зинчук, А. Д. Харьков, В. П. Афанасьев // Геохимия и рудообразование. – 1980. – Вып. 8. – С. 78–87.
28. Илупин И. П. Распространение и генезис некоторых вторичных минералов в кимберлитах Якутии / И. П. Илупин // Советская геология. – 1962. – № 3. – С. 152–156.
29. Милашев В. А. Парагенетические ассоциации вторичных минералов в кимберлитовых породах / В. А. Милашев // Геохимия. – 1963. – № 6. – С. 557–564.
30. Особенности флогопита мантийного происхождения / С. В. Соболева, А. Д. Харьков, Н. Н. Зинчук, Д. Д. Котельников // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. – 1979. – Ч. 108, вып. 6. – С. 678–685.
31. Петрография и минералогия кимберлитовых пород Якутии / А. П. Бобриевич, И. П. Илупин, И. Т. Козлов [и др.]. – М. : Недра, 1964. – 192 с.
32. Рожков И. С. Древняя кора выветривания кимберлитов трубки имени XXIII съезда КПСС (Якутия) / И. С. Рожков, А. Д. Харьков, Ю. М. Мельник // Докл. АН СССР. – 1969. – Т. 188, № 5. – С. 1130–1133.
33. Харьков А. Д. Геолого-генетические основы шлихо-минералогического метода поисков алмазных месторождений / А. Д. Харьков, Н. Н. Зинчук, А. И. Крючков. – М. : Недра, 1995. – 348 с.

34. Харьков А. Д. Коренные месторождения алмазов Мира /А. Д. Харьков, Н. Н. Зинчук, А. И. Крючков. – М. : Недра, 1998. – 556 с.
35. Хитров В. Г. Применение кластер-анализа для выяснения закономерностей выветривания пород различного состава / В. Г. Хитров, Н. Н. Зинчук, Д. Д. Котельников // Докл. АН СССР. – 1987. – Т. 296, № 5. – С. 1228–1233.
36. Шамшина Э. А. Кобы выветривания кимберлитовых пород Якутии / Э. А. Шамшина. – Новосибирск : Наука, 1979. – 151 с.

*Стаття: надійшла до редакції 20.04.2015
прийнята до друку 05.09.2016*

ПРИКЛАДНІ Й ГЕНЕТИЧНІ АСПЕКТИ МІНЕРАЛОГО-ГЕОХІМІЧНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ ДАВНІХ КІР ЗВІТРЮВАННЯ КІМБЕРЛІТІВ

М. Зінчук

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

За результатами комплексного вивчення кори звітрювання на кимберлітах алмазонасних районів Сибірської платформи визначено послідовність зміни мінералів за гіпергенних умов. Виділено головні типоморфні особливості новоутворень кимберлітових порід, які багато в чому залежать як від інтенсивності гіпергенних процесів, так і від швидкості перекриття таких діатрем молодшими осадовими товщами. Сформульовано рекомендації з використання провідних парагенетичних асоціацій мінералів-новоутворень кимберлітів під час прогнозно-розшукових робіт на алмази. На підставі закономірностей перетворення мінералів у зоні гіпергенезу та їхніх типоморфних ознак запропоновано принципи діагностики продуктів звітрювання (особливо алмазовмісного кимберлітового матеріалу) у сформованих завдяки їхньому розмиванню відкладах верхнього палеозою й мезозою одного з алмазонасних районів Сибірської платформи.

Ключові слова: кора звітрювання, кимберліт, мінерали-новоутворення, типоморфізм, алмазорозшукові роботи, Сибірська платформа.

APPLIED AND GENETIC ASPECTS OF MINERALOGICAL- GEOCHEMICAL SPECIFIC FEATURES OF KIMBERLITE ANCIENT CRUSTS OF WEATHERING

N. Zinchuk

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

The residual crusts of weathering have been found in the upper parts of many kimberlite pipes on the old platforms in the World. Most of them have been studied in detail in recent years on the Siberian platform. We analyzed the composition and geological-mineralogical features of crusts of weathering on large diatremes and relatively small. This analysis showed the different degree of rocks transformations in the supergene conditions, as well as various safety features of these rocks.

In the major diamondiferous regions of the Siberian platform (Malobotuobinsky, Srednemarkhinsky and Daldyno-Alakitsky), crusts of weathering on the kimberlites are usually completely overlapped by sediments of PZ_3 and MZ , at least – by traps intrusive sheets.

The article describes genetic and applied aspects of old crusts of weathering on kimberlites, overlapped by Mesozoic sedimentary strata.

In most cases, as a result of weathering (thanks to unconsolidated structure of the primary kimberlites) macrohomogeneous eluvial strata have been formed. But within them you can define a microjointing (zoned structure) and a specific sequence of original rocks transformations. In a few cases you can observe deeply chemically transformed eluvial strata with traditional zoning of mineral associations. This suggests that in nature the processes of evolution of kimberlite original minerals during the postmagmatic stage and in the zone of hypergenesis are universal, regardless of the rock original aggregate state.

It is concluded that for a better and more complete characteristics of profiles of variable composition it is necessary to increase the number of the studied sections, especially those sections that characterise the central and near-contact parts of kimberlite pipes.

One of the most important features of weathering of the Siberian platform kimberlites is the stages of change of their major rock-forming mineral – serpentine. At the relatively early stage of weathering of kimberlites, serpentine is subjected to recrystallization, which is accompanied by polytypic transformations. In the lower levels, there is a mixture of polytypes $A+B$, and in the upper – only A . It is an essential typomorphic sign for each zone of the crust of weathering profile, which reflects the particular thermodynamic parameters and partly the chemistry of the environment: in the first case – during the formation of kimberlite body, in the second – during its supergene alteration.

The main factors that determine the regularities of consecutive transformations of kimberlites in the process of weathering are as follows: (1) the degree of ordering of the hypogene minerals structure; (2) the inheritance of primary properties in the newly formed supergene phases; (3) the universality of occurring processes – regardless of the type of weathered rocks and their aggregate state.

We have identified the regularities of change of various minerals (phlogopite, chlorite, vermiculite, hydromica $1M$, serpentine, montmorillonite, disordered montmorillo-

nite–hydromica and vermiculite–montmorillonite mixed-layered formations, etc.). They can be used as typomorphic signs for determining the maturity of the kimberlites crust of weathering and in the search for original and placer diamond deposits.

Key words: crust of weathering, kimberlite, newly formed minerals, typomorphic features, search for diamonds, Siberian platform.

UDC 552.331:552.26+553.64(571)

PETROCHEMICAL MODELS OF THE TOMTOR FIELD CARBONATITES (EASTERN SIBERIA)

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

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

The chemical composition of the Tomtor field rocks has been investigated using the core of 193 boreholes located in the line crossing the rock mass from southeast to northwest. As many as 2 100 chemical analyses of rocks have been studied on the basis of system approach using the mathematical statistics methods to distinguish homogeneous rock groups composing the field. The database of chemical compositions was preliminarily divided into 43 groups by the cluster analysis method. The mean compositions of the groups within the SiO_2 –($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) diagram were concentrated within the boundaries of six discrete series. The first two series correspond to the compositions of alkali-syenite and alkali-gabbro, respectively, the third series – to melilite-like rocks, and the series from the fourth up to the sixth are presented by polygenetic carbonatites which we called polycarbonatites. All series could be characterized by extremely high variations of the compositions increasing from the third series towards the first and sixth series. The third series was considered as the parental one for the entire rock mass, it occurred as a result of selective melting of alkali-basalts under the conditions of CO_2 saturation. The endogenous carbon dioxide was present at all rock formation stages.

The phosphorus behaviour has been specially studied. The petrochemical criteria for checking the genetic hypotheses of mineable phosphorus agglomerates formation were formulated. The presence of gravitational (residual) and metasomatic phosphorus agglomerates was defined in the rocks under investigation.

It is shown that the rock series have been distinguished reliably; similar petrochemical series take place in other apatite deposits, so they can also be used for geological mapping.

Key words: carbonatites, alkali rocks, ultrabasic rocks, system approach, mathematical statistics, genetic hypotheses, phosphorus deposits, Tomtor field, Eastern Siberia.

Based on the system approach and mathematical statistics, the authors of this study multiply used the results of routine X-ray spectrometry to analyze the contents of rock-forming oxides for system modelling of the rock bodies [11, 17, 18 et al]. The petrological verification of petrochemical models showed that using mass petrochemical information and mathematical statistics enabled to build demonstrative models of rock forming processes and substantial petrological interpretation of rocks. Thus, the

experience obtained makes it possible to rely on successful creation of petrochemical and petrological models of the Tomtor carbonatites.

The Tomtor field. The universal ores with respect to concentrations of the useful components and resources in epigenetically changed weathering cores of carbonatites were revealed in 1986 when carrying out the exploration operations within the central part of the Tomtor field (the Arctic zone of the Siberian platform). It is currently established that the basic resources of niobium and rare-earth elements associated with the Tomtor field are concentrated in the hypergene complex and epigenetic products of the weathering cores.

The Tomtor carbonatite and ultrabasic-alkali rock massif has an oval shape; it is over 20 km across and 250 km² in area. The petrographic and mineralogical data enable to distinguish central carbonatite core (40 km²) bordered by an incomplete ring of nepheline-pyroxene rocks (jacupirangites-ijolites) up to 3 km in width and the external ring up to 6 km in width, composed by alkali and nepheline syenites in the massif composition. According to the data of A. Tolstov, carbonatite breccias, ankerite carbonatites, ankerite-chamosite rocks, ore-bearing polymineral carbonatites, apatite-microcline-micaceous rocks, ore-free polymineral carbonatites, calcite-microcline-micaceous rocks, calcite-magnetite-ferruginous rocks (iron ores), ultrabasic rocks, alkali and nephelite syenites as well as foidolotes can be distinguished in the massif composition.

The rock formation period is stretched in time from Vendian to Permian times; it is estimated as the Post-Devonian–Pre-Permian age [21]. Kaolinite-crandallite, siderite, gothite and francolite horizons (top to bottom) are distinguished in the hypergene complex. The epigenetically altered rocks of kaolinite-crandallite and siderite type are characterized by increased contents of niobium and rare-earth elements.

Geological, petrographic and mineralogical features of the rocks were described by a number of prominent researchers in numerous publications. The investigations of petrochemical composition of rocks carried out by earlier researchers are fragmentary and not used in our study.

Original problem. From the theoretical and practical perspectives, carbonatites are of interest for petrology and metallogeny. In the petrological respect, the petrochemical models should explain what the Tomtor massif carbonatites are and how they formed. The distribution of iron, manganese, phosphorus, niobium, rare-earth elements content in the varieties of carbonatites helps to solve metallogenic problems.

Actual material. The material used for this study was collected in the eighties of the past century, in the course of joint researches (on a cost accounting basis) of the Tomtor rock mass by the geologists of Chernyshevsk expedition (A. Orlov as the Customer's representative) and the Institute of Geology and Mineralogy, SB RAS, Novosibirsk (V. Vasilenko as the Contractor). To solve the original problem, 2 100 rock samples were taken from the core of 193 prospecting boreholes concentrated within one of the diameters dissecting the massif southwest to northeast. The contents of SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, FeO, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅ and LOI were defined in the samples. The content of CO₂ was additionally defined in 632 samples; the content of Nb₂O₅ was defined in 566 samples. All researches were carried out in various certified laboratories of the former USSR.

Methodological features. Previously (Vasilenko et al., 1997), the methodology for building the system models based on the mathematical statistics was reviewed in detail. These models are difficult to apply due to the inconformity of empirical distributions of oxide concentration frequencies to the most widespread laws of random values distribution. These problems could be solved using the law of large numbers. When explaining this law, in the section “Statistic stability” Harold Cramer noted that “it is impossible to predict individual results in the succession of random experiments, since incorrect random combinations complicating the precise accounting are found in these results. However, as soon as we transfer our attention from the individual experiments to the succession of experiments in general, the situation will change radically and an extremely important phenomenon will occur: in spite of incorrect behaviour of individual results, the mean results of this sufficient succession of random experiments manifest striking stability” [7, p. 162]. The general population was divided by subpopulations using various algorithms. The statistic description of subpopulations was made traditionally, and the set of applied statistic tools remains unchanged in all our publications. Within the rock groups distinguished, the rock-forming oxides change their values from sample to sample in a different way; the ones with the generic character of change in concentration form a correlation complex. The correlation complexes can be distinguished using the method of correlation dendrograms, which display the presence of complexes and their hierarchy. In this study, the correlation complexes were distinguished by the algorithms described in the work [12]. The correlation complexes of rock-forming oxides of magmatic rocks reflect jointly migrating parts of the medium from which they are formed.

About the content of the term “carbonatite”. The discussions on the issue “what is carbonatite” are well known, as well as the multiple arguments. The answer is unambiguous from the petrochemical viewpoint: if an oxide permanently occurs in the amounts more than 1 %, then it is rock-forming. This means, that all endogenous rocks containing more than 1 % of CO₂ on average are referred to carbonatites. However, in endogenous rocks carbonate can appear at all their formation stages, from the magmatic to the epigenetic one. In this connection, carbonatites should be considered as polygenetic formations [10, p. 365]. Later on, for all the varieties of the carbonatite association we shall use the term “polycarbonatites”, and the term “carbonatites” will define the formation type of polycarbonatite-containing complexes.

E. Epshtein and co-authors [9] were one of the first to use the CO₂ content to classify the carbonatites of the Tomtor massif. These authors subdivided the sampling of CO₂ contents in 658 analyses into silicate carbonatoids (CO₂ content from 0,2 to 14,0 %), carbonate- silicate carbonatoids (14–22), mesocratic carbonatites (22–34) and leucocratic carbonatites (34–43 %). Since the authors of this work did not have complete silicate analyses of the samples under study, the classification was not characterized appropriately from the petrochemical viewpoint.

For example, the compositions with the low CO₂ content are not necessarily the silicate ones.

Let us solve the problem of the Tomtor polycarbonatites classification based on the CO₂ contents repeatedly, using our material, by plotting the distribution of frequencies of CO₂ concentrations (Fig. 1).

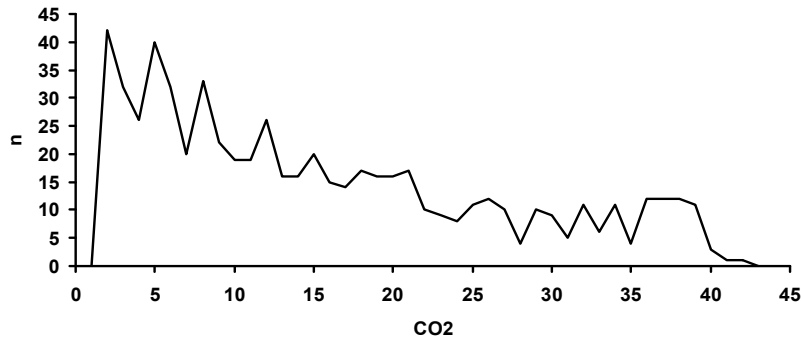


Fig. 1. Distribution of the values of CO₂ contents in the samples of Tomtor polycarbonatites:
n – number of samples.

The above succession has 11 modal compositions. If modal content reflects the composition of a certain variety of polycarbonatites, then, by comparing the compositions of all varieties (Table 1), it is easy to see that the succession in Fig. 1 includes three types of various polycarbonatites. The subdivision into types is accentuated by mean contents of Fe₂O₃, FeO, K₂O, and P₂O₅.

Table 1

Mean compositions of varieties (with respect to CO₂)
 of Tomtor field polycarbonatites

Com- po- nents	Type I				Type II			Type III			
	1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	16.42	10.93	13.56	10.08	9.14	6.42	6.23	5.44	5.14	3.73	2.93
TiO ₂	4.15	2.38	2.14	2.46	2.47	1.86	1.15	0.72	0.79	0.46	0.31
Al ₂ O ₃	11.81	4.76	5.53	5.90	5.72	3.82	1.98	0.85	0.92	0.50	0.47
Fe ₂ O ₃	18.48	24.10	18.64	19.28	16.32	11.61	5.85	3.31	3.55	2.49	1.72
FeO	5.63	7.61	11.26	11.67	18.13	23.75	23.26	9.24	4.64	4.21	3.70
MnO	0.95	2.39	3.22	4.86	3.21	3.61	2.96	2.81	2.13	1.63	1.52
MgO	1.70	1.46	1.92	1.85	1.76	1.97	2.85	6.25	4.20	3.71	3.72
CaO	9.49	15.86	12.99	10.56	9.49	10.10	16.99	31.31	37.92	41.44	43.17
Na ₂ O	0.17	0.16	0.17	0.12	0.11	0.11	0.12	0.11	0.23	0.12	0.10
K ₂ O	1.83	0.79	1.43	0.55	0.97	0.74	0.75	0.57	0.68	0.35	0.36
P ₂ O ₅	11.35	12.00	9.34	8.71	6.36	4.95	3.23	2.91	2.83	3.46	2.70
CO ₂	1.23	4.16	7.97	10.49	13.35	18.89	25.04	28.70	31.38	33.47	36.40
<i>n</i> ₂₁₅₆ **	86	115	86	29	71	102	40	20	21	14	48
Nb ₂ O ₅	1.082	1.034	0.794	0.603	0.920	0.717	0.850	0.283	0.375	0.217	0.141
<i>n</i> ₅₆₅ ***	85	92	74	31	57	89	32	13	15	9	26

*1–11 – varieties;

***n*₂₁₅₆ – number of analyses from sampling of 2 156 analyses;

****n*₅₆₅ – number of analyses from sampling of 565 analyses.

The antagonistic behaviour of calcium and magnesium carbonates in relation to other rock-forming oxides was the petrochemical trend defining the compositions of polycarbonatites (Fig. 2). The number of varieties (see Table 1) occurred as a result of silicate rocks carbonatization.

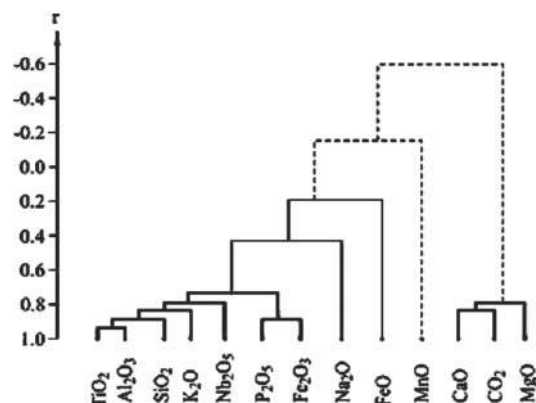


Fig. 2. Correlation dendrogram of mean compositions of varieties ($n = 11$, $r_{05} = 0,74$).

Here and below solid line means positive dependence, dotted line – negative.

In addition to Fig. 2, let us remark that the contents of Nb_2O_5 are inversely proportional to the contents of CO_2 . The regression equation has the following form:

$$f\text{Nb}_2\text{O}_5 = 1.09 - 0.024\text{CO}_2; r = -0.91.$$

Thus, all mineable chemical elements are correlated with the silicate part of rock.

However, this situation does not take into account post-magmatic processes, which could re-distribute the elements in polycarbonates. This could be studied taking into consideration all the analyses of general population of rock compositions of the Tomtor massif.

Petrochemical model of the Tomtor massif. Using the algorithm of dynamic cluster analysis [8], the population of chemical analyses of Tomtor rocks was subdivided into 43 cluster groups (Table 2) to build the model.

To analyze the interrelations of mean compositions of cluster groups, the diagram $\text{SiO}_2 - (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ was applied. This diagram was previously used by many researchers of magmatic rocks and made the basis of the work [6].

We also use this diagram by placing the imaging points of mean compositions of cluster groups on it (Fig. 3).

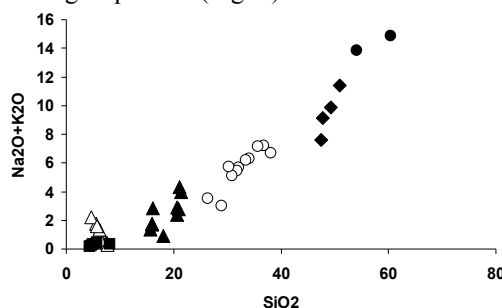


Fig. 3. Imaging points of mean compositions of cluster groups combined into six (1–6) series.

In Fig. 3 the imaging points of cluster mean values form an interrupted succession from substantially alkali and siliceous rocks to substantially carbonate ones. This succession has clear features of discreteness. In system analysis, the signs of discreteness are considered as the boundaries of separate populations (rock groups).

Table 2

Mean contents of oxides in cluster groups of Tomtor rocks

Com- po- nents	Series 1		Series 2				Series 3			
	1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	60.46	54.08	50.87	47.83	49.32	47.15	38.14	36.82	35.69	34.08
TiO ₂	0.82	0.86	1.17	2.60	2.57	3.07	2.28	2.71	3.31	4.26
Al ₂ O ₃	17.37	20.63	20.36	16.52	13.97	28.80	18.36	12.78	8.97	9.96
Fe ₂ O ₃	1.79	2.44	2.69	5.42	5.67	1.33	2.85	3.45	3.10	17.60
FeO	1.40	2.65	3.46	3.87	4.84	0.79	5.89	4.83	6.80	5.38
MnO	0.29	1.17	0.18	0.41	0.31	0.06	0.37	0.34	0.41	0.72
MgO	0.88	0.40	1.02	1.48	2.64	0.27	3.74	5.65	8.27	4.15
CaO	0.60	0.96	2.36	2.49	4.05	0.39	5.38	12.95	8.07	6.65
Na ₂ O	0.37	0.85	2.69	0.60	1.59	0.28	0.72	2.36	0.48	0.21
K ₂ O	14.52	12.97	8.74	8.52	8.26	7.33	5.98	4.83	6.69	6.10
P ₂ O ₅	0.26	0.29	0.28	1.44	0.53	0.79	2.34	2.50	1.56	4.40
LOI	1.27	3.70	5.19	8.86	6.29	9.70	13.86	10.79	16.60	6.55
Σ	100.10	100.00	100.10	100.00	100.01	99.99	99.36	100.01	99.95	100.05
n	4	34	15	51	15	47	30	29	24	21
CO ₂	Not analyzed			0.20	0.45	0.51	4.77	4.14	4.22	1.66
Nb ₂ O ₅	Not analyzed			0.26	0.20	0.11	0.39	0.50	0.26	0.15
n'	Not analyzed			6	1	16	2	2	5	26

*1-43 – cluster groups.

Com- po- nents	Series 3								
	11	12	13	14	15	16	17	18	19
SiO ₂	33.47	32.12	31.86	30.83	30.26	29.23	28.23	28.98	26.34
TiO ₂	3.95	3.35	3.40	3.16	4.58	2.70	2.94	2.90	1.97
Al ₂ O ₃	10.88	10.79	10.19	10.87	9.04	7.62	12.62	10.46	6.64
Fe ₂ O ₃	13.88	5.92	8.29	10.89	3.35	2.99	6.82	19.25	39.36
FeO	7.24	5.95	6.80	6.81	17.09	6.48	18.43	11.93	5.79
MnO	0.83	0.50	0.84	0.86	1.08	0.55	0.95	0.40	0.57
MgO	5.07	8.44	8.56	6.07	6.03	7.83	4.85	7.57	0.70
CaO	6.12	11.93	10.32	9.53	4.60	15.18	3.96	5.09	2.38
Na ₂ O	0.28	0.95	0.59	0.29	0.15	0.85	0.17	0.07	0.14
K ₂ O	5.92	4.71	4.84	4.73	5.59	5.38	4.35	2.96	3.38
P ₂ O ₅	4.49	2.68	3.49	5.46	3.22	2.69	3.49	2.95	1.76
LOI	7.88	12.57	10.77	10.35	14.96	18.34	13.01	7.91	10.96
Σ	100.00	99.57	99.95	99.85	99.94	99.84	99.94	100.49	99.96
n	64	136	126	39	48	95	23	6	2
CO ₂	4.01	5.89	3.58	2.48	7.43	11.13	3.51	Not analyzed	
Nb ₂ O ₅	0.21	0.62	0.19	0.36	0.11	0.26	0.16	0.16	0.11
n'	20	10	10	5	8	6	11	1	1

On this basis, the succession in Fig. 3 can be subdivided into six series, i.e. rock groups of the Tomtor massif. It is possible to assume, that each series of successions of cluster mean values occurred as a result of separate phases of petrogenesis (Table 3).

The important signs of the distinguished series are the contents of rare elements in them.

The rest of Table 2

Com- po- nents	Series 4								
	20	21	22	23	24	25	26	27	28
SiO ₂	21.41	21.02	20.92	30.91	20.85	20.69	16.06	16.03	15.92
TiO ₂	2.40	2.11	1.78	5.96	4.18	2.30	1.40	2.68	1.67
Al ₂ O ₃	6.01	6.01	4.75	15.23	11.19	5.96	3.86	7.02	3.64
Fe ₂ O ₃	5.09	5.01	14.35	13.04	6.02	8.30	6.33	7.78	21.28
FeO	5.24	5.19	4.83	2.77	22.33	13.32	4.65	15.91	6.04
MnO	0.59	0.81	1.35	3.97	1.58	1.85	1.27	1.68	2.20
MgO	12.22	8.28	2.75	1.41	3.28	3.13	5.35	2.75	3.89
CaO	19.05	21.87	20.91	3.58	3.49	15.45	28.83	14.57	17.14
Na ₂ O	0.51	0.32	0.21	0.14	0.12	0.22	0.26	0.20	0.20
K ₂ O	3.46	3.97	2.59	1.07	2.26	2.69	2.56	1.51	1.57
P ₂ O ₅	2.15	3.89	11.06	7.36	4.26	2.89	7.74	9.97	6.34
LOI	21.79	21.39	14.34	24.21	20.14	17.21	21.50	19.63	19.82
Σ	99.94	99.86	99.85	99.66	99.70	99.79	99.86	99.73	99.71
<i>n</i>	36	58	44	24	52	14	55	18	19
CO ₂	Not	9.06	6.48	2.39	7.57	8.33	11.83	7.71	6.56
Nb ₂ O ₅	ana-	0.42	0.51	1.31	0.54	0.26	0.35	0.53	0.57
<i>n'</i>	lyzed	11	19	11	11	10	25	9	9

Com- po- nents	Series 4					Series 5		
	29	30	31	32	33	34	35	36
SiO ₂	15.70	15.61	5.60	4.73	7.48	7.04	6.38	7.72
TiO ₂	4.27	6.44	0.70	0.40	6.55	1.71	1.25	1.39
Al ₂ O ₃	12.18	15.99	1.30	1.01	19.83	1.92	2.07	1.72
Fe ₂ O ₃	6.73	13.13	3.01	2.49	8.23	7.15	5.03	21.98
FeO	23.78	2.54	4.68	2.82	3.64	20.05	13.52	4.69
MnO	1.84	4.61	2.54	1.38	0.77	3.96	3.15	6.24
MgO	1.44	0.56	8.91	2.29	0.35	2.04	3.20	3.26
CaO	3.32	2.62	34.52	44.05	3.12	19.16	16.62	19.75
Na ₂ O	0.20	0.17	0.12	0.16	0.20	0.17	0.12	0.16
K ₂ O	1.16	0.46	1.64	2.08	0.25	0.35	0.56	0.15
P ₂ O ₅	5.37	7.64	2.88	7.37	14.81	9.49	13.23	7.98
LOI	23.89	29.05	34.55	32.41	34.40	26.85	24.66	24.41
Σ	99.87	99.82	99.64	99.77	99.77	99.88	99.68	99.64
<i>n</i>	27	29	25	214	51	20	18	43
CO ₂	10.15	4.07	28.49	29.13	1.53	14.77	20.57	8.72
Nb ₂ O ₅	0.64	1.68	0.26	0.37	2.34	0.76	0.46	0.83
<i>n'</i>	10	8	9	89	19	14	8	17

It follows from the Table 3 that the contents of Nb₂O₅ in the groups from the second to the sixth of the series correlate with the mean contents of MnO, as well as high contents of Fe₂O₃ and FeO in the sixth series, which is abnormally enriched in niobium. The correlation between the contents of CO₂ and Nb₂O₅ is not statistically significant. In the rock mass from 39 contents of cluster groups (sampling from 565 analyses) and in the rock mass from five serial contents, the correlation coefficients make up 0.17 and 0.69, which is less than the allowable values for these numbers of observations ($r_{01} = 0.41$ and 0.96, respectively).

End of Table 2

Com- ponents	Series 5		Series 6				
	37	38	39	40	41	42	43
SiO ₂	6.18	5.71	5.79	5.03	4.71	4.36	8.08
TiO ₂	0.94	0.58	2.54	2.37	1.80	1.64	3.86
Al ₂ O ₃	1.60	1.07	5.94	6.00	3.20	2.24	4.36
Fe ₂ O ₃	11.12	15.83	4.26	12.61	30.89	48.24	17.01
FeO	5.87	3.33	31.79	27.83	20.09	5.13	3.37
MnO	3.34	1.92	3.59	2.90	2.71	6.23	13.08
MgO	6.24	0.94	0.95	0.92	1.02	0.72	1.14
CaO	26.88	26.27	3.78	4.10	4.97	5.17	4.33
Na ₂ O	0.15	0.21	0.13	0.12	0.12	0.12	0.16
K ₂ O	1.19	1.38	0.30	0.23	0.10	0.07	0.19
P ₂ O ₅	7.63	18.61	6.01	5.91	4.68	4.15	6.27
LOI	29.14	14.83	34.61	31.61	25.31	21.61	37.90
Σ	99.59	99.57	99.68	99.62	99.60	99.69	99.74
<i>n</i>	55	55	140	61	79	86	43
CO ₂	22.70	8.84	17.17	16.98	12.60	6.82	8.38
Nb ₂ O ₅	0.56	0.83	1.07	1.21	1.17	1.17	2.09
<i>n'</i>	41	24	71	43	52	64	18

Table 3

Mean contents of oxides in series of cluster groups of Tomtor massif (2 154 analyses)

Components	Series					
	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	54.75	48.11	32.47	18.98	5.77	5.41
TiO ₂	0.85	2.60	3.70	3.03	1.32	2.32
Al ₂ O ₃	20.29	21.18	12.02	7.99	3.24	4.48
Fe ₂ O ₃	2.37	3.63	6.45	8.78	7.67	21.21
FeO	2.52	2.81	7.68	9.28	4.68	23.30
MnO	0.19	0.24	0.63	1.75	2.27	4.87
MgO	0.45	1.12	6.44	4.69	2.83	0.93
CaO	0.93	1.89	8.70	15.15	32.51	4.41
Na ₂ O	0.80	0.96	0.60	0.24	0.17	0.13
K ₂ O	13.10	8.08	5.09	2.37	0.52	0.19
P ₂ O ₅	0.29	0.96	3.13	6.47	9.60	5.37
LOI	3.39	8.41	13.00	21.11	29.12	29.94
<i>n</i> ₂₁₅₄	38	128	723	376	480	409
CO ₂		1.73	5.03	8.24	18.30	14.55
Nb ₂ O ₅	Not analyzed	0.192	0.297	0.599	0.834	1.189
<i>n</i> ₅₆₅		23	107	92	160	184

The correlation between the compositions of the series and the types of polycarbonatites distinguished is characterized by the following features: (1) the share of polycarbonatites of the types I and II increases as the values of SiO₂ decrease; (2) polycarbonatites of the type III are present in the fifth series only.

Determination of how the polycarbonatites of various types form in succession is the important petrological problem. This can be determined by the example of compositions of rocks of the third series (Fig. 4).

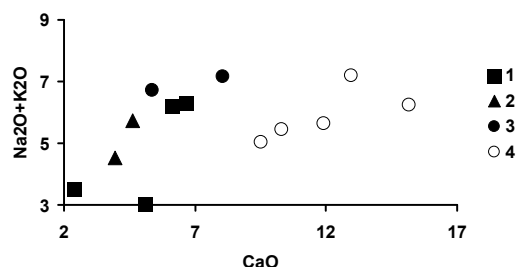


Fig. 4. Distribution of imaging points of mean compositions of cluster groups of the third series:

1–3 – group with low calcium content (1 – with high content of Fe_2O_3 – cluster groups 10, 11, 18, 19 (see Table 2); 2 – with high content of FeO – cluster groups 15, 17; 3 – with Al_2O_3 – cluster groups 7, 9); 4 – group with high calcium content – cluster groups 8, 12, 13, 14, 16.

Two successions of cluster groups can be distinguished here: *a* – with low calcium content, also including the compositions with Fe_2O_3 and FeO prevailing and *b* – with high calcium content (see Fig. 4, Table 4).

Table 4

Mean compositions of four subgroups of the third series

Com- po- nents	Series				Com- po- nents	Series			
	1	2	3	4		1	2	3	4
SiO_2	33.17	29.60	37.05	31.60	MgO	4.93	5.65	5.75	7.93
TiO_2	3.91	4.05	2.74	3.16	CaO	6.09	4.39	6.58	12.00
Al_2O_3	10.55	10.20	14.19	10.05	Na_2O	0.25	0.16	0.62	0.86
Fe_2O_3	15.61	4.48	2.96	6.26	K_2O	5.72	5.19	6.29	4.91
FeO	7.09	17.53	6.30	6.32	P_2O_5	4.31	3.31	1.99	3.17
MnO	0.77	1.08	0.40	0.63	LOI	7.65	14.30	15.10	13.00
<i>n</i>	93	71	54	425	<i>n</i>	93	71	54	425

When studying polycarbonatites and associated alkali rocks, their mineralogical features are often used, among which feldspathoids play the main part. The most important mineralogical features of silicate rocks within the petrochemical study can be characterized by means of normative minerals. Using the algorithm for normative minerals calculation by Cross, Iddings, Pirsson and Washington (CIPW) [5], we recalculated 780 analyses of rocks of the first three series of the Tomtor field for normative minerals and averaged them within the cluster groups (Table 5). Leucite and nepheline were not found in the first series, in the second one they were found in separate cluster groups, and in the third series feldspathoids are present in all cluster groups.

By the relationship of alkalis and SiO_2 amount, cluster groups of the first series are identified as alkali-feldspathic syenite. The most characteristic distinctions of rocks of the first series from generic values [6] are variations of CaO and Al_2O_3 . By the relationship of alkalis and SiO_2 amount, cluster groups of the second series relate predominantly to alkali gabbroids, such as essexites and shonkinites. The ordinary analyses reveal conformity with gabbro-anorthosites; at the same time, increased contents of Al_2O_3 and decreased contents of CaO are characteristic for them. Based on petrochemical classification, the rocks of the second series should be related to alkali gabbroids with variations up to anorthosites.

Table 5
 Mean contents of normative minerals in cluster groups of the first–third series

Minerals	Series 1		Series 2				Series 3.1			
	1*	2	3	4	5	6	19	18	11	10
Apatite	0.51	0.61	0.92	2.85	2.29	1.97	7.07	6.84	10.22	10.10
Ilmenite	0.77	1.61	1.49	7.41	2.12	5.55	3.73	5.51	7.42	7.22
Orthoclase	90.58	70.62	68.30	66.09	43.36	40.51	19.88	17.50	33.55	32.94
Leucite	0.00	0.00	6.39	0.05	0.02	0.01	0.00	0.00	1.26	2.05
Albite	0.00	1.25	0.98	1.21	4.75	2.54	1.19	7.65	1.59	0.95
Nepheline	0.00	0.01	1.34	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.41	0.47
Anorthite	0.74	2.57	3.72	0.42	6.57	-0.17	0.34	5.98	-0.83	-0.29
Magnetite	0.67	2.92	2.80	2.99	5.02	1.06	14.80	26.81	12.04	8.77
Hematite	0.38	0.36	0.77	2.19	2.39	1.91	29.16	0.78	5.61	11.54
Diopside	0.00	0.04	0.01	0.02	0.01	0.22	0.00	0.00	1.32	2.05
Hypersthene	2.44	1.01	1.01	3.27	4.42	2.40	1.74	20.50	6.00	4.42
Olivine	0.01	1.66	1.18	0.33	0.01	0.00	0.00	0.67	2.13	3.47
<i>n</i>	2	32	19	11	18	54	2	6	64	21

*1–19 – cluster groups.

Minerals	Series 3.2		Series 3.3		Series 3.4				
	17	15	7	9	14	13	12	8	16
Apatite	7.31	7.51	3.58	3.45	11.45	8.50	5.89	5.80	6.71
Ilmenite	7.57	8.58	5.98	6.74	5.39	6.35	6.14	4.82	5.24
Orthoclase	18.73	15.90	24.73	11.30	21.77	17.27	10.92	9.13	2.21
Leucite	2.36	12.19	3.38	20.17	4.41	7.66	10.86	14.14	17.68
Albite	0.85	0.40	1.01	0.43	0.74	0.81	0.42	0.56	0.05
Nepheline	0.14	0.43	0.43	1.77	0.89	1.87	4.08	10.40	3.14
Anorthite	-3.19	0.00	1.34	1.70	1.89	4.40	5.21	7.33	2.21
Magnetite	11.39	4.70	2.30	4.09	10.92	9.12	6.71	4.10	3.70
Hematite	0.00	0.00	0.78	0.15	3.34	2.01	1.07	0.52	0.08
Diopside	0.05	1.44	1.01	5.45	2.82	4.74	6.03	16.50	4.69
Hypersthene	17.70	4.27	4.93	3.60	4.75	4.11	2.20	1.07	0.15
Olivine	13.35	24.17	7.95	10.36	8.63	12.08	12.37	3.83	16.73
<i>n</i>	23	48	30	24	39	126	136	29	95

The correlation analysis of rock-forming oxides and feldspathoids of the third series showed that calcium contents in the high-calcium subgroup correlated positively with the leucite contents; correlation with the elements of ferruginous group was not observed. High negative correlation with orthoclase was established in the subgroup with high calcium content.

Thus, calcium polycarbonatites occur first in the process of orthoclase removal and appearance of feldspathoids (Table 6).

The process of parallel formation of calcite polycarbonatites and feldspathoids took place during the active delivery of CO₂ into the system.

The general result of studying the correlation relationships between the contents of rock-forming oxides and normative minerals of the second and third series is shown on correlation profiles (Table 7) and correlation graph (Fig. 5).

The data obtained make it possible to conclude, that calcium carbonates and feldspathoids appear when CO₂ is delivered into the system, and orthoclase is removed from the system simultaneously.

Table 6

Coefficients of correlation of mean cluster contents of CaO and CO₂ with mean cluster contents of normative minerals in the third series
($n = 13, r_{01} = 0.68, r_{05} = 0.55$)

Components	CaO	CO ₂
Apatite	0.55	-0.23
Orthoclase	-0.75	-0.56
Leucite	0.66	0.27
Albite	-0.24	0.48
Nepheline	0.66	0.02
Anorthite	0.44	0.34
Magnetite	0.10	0.23
Hematite	-0.16	-0.35
Diopside	0.75	-0.07
Hypersthene	-0.11	0.24
Olivine	0.56	0.24
CaO	1.00	0.56
CO ₂	0.56	1.00

Table 7

Coefficients of correlation of mean cluster contents of CaO and CO₂ with mean cluster contents of normative minerals in the second and third series
($n = 17, r_{01} = 0.60$)

Components	CaO	CO ₂
Apatite	0.45	0.32
Orthoclase	-0.68	-0.72
Leucite	0.70	0.42
Albite	-0.06	0.17
Nepheline	0.70	0.17
Anorthite	0.49	0.26
Magnetite	-0.05	0.43
Hematite	-0.27	-0.17
Diopside	0.75	0.18
Hypersthene	-0.24	0.33
Olivine	0.50	0.51
CaO	1.00	0.61
CO ₂	0.61	1.00

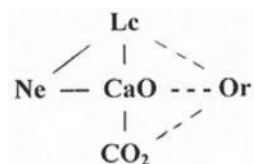


Fig. 5. Graph, demonstrating correlation relationships of mean contents of elements and normative minerals in rocks of the second and third series. Solid line means positive relationship, dotted line – negative.

Silicate rocks of the complex under study are exhausted by compositions of the third series. The fourth–sixth series are predominantly presented by carbonate types of polycarbonatites of metasomatic genesis, to a considerable degree.

The knowledge of composition of source rocks undergone carbonatization is important for the petrological model. The comparison of mean serial compositions of the Tomtor population under study with compositions of magmatic rocks of the known classification [6] showed that basalts and pyroxenites could be the source rocks for rocks of the third series. When comparing serial compositions with mean compositions of platform basalts [4, p. 133], it is evident (Fig. 6), that contents of CaO and Al_2O_3 in rocks of the third series are within variations of mean compositions of these components for platform basalts.

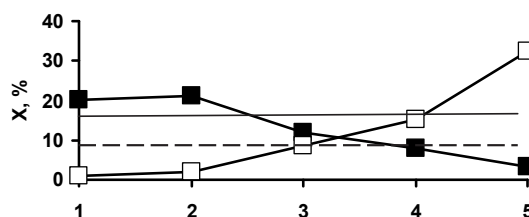


Fig. 6. Distribution of values of statistics of Al_2O_3 and CaO oxides in series 1–5.

Squares designate imaging points of mean values: filled squares refer to Al_2O_3 , transparent squares – to CaO; circles designate imaging points of mean coefficients of variation: filled circles refer to Al_2O_3 , transparent circles – to CaO; solid line means statistic values of Al_2O_3 , dotted line – statistic values of CaO for platform basalts [4].

The coefficients of oxides variation were the other argument in favour of the fact, that alkali basalts were the source rock for compositions of the third series. In the earlier publication of V. Vasilenko and co-authors [15], when studying stratified gabbro-norite pluton in Pansky Tundra, it was established that the main petrochemical trend of population under study was the antagonism of Al_2O_3 (as well as Sr and Rb) on the one hand and MgO (as well as Cu, Co and Cr) on the other. With respect to variability character of contents of chemical elements, the section described is subdivided into several parts, where the area of 1 010–1 900 m is characterized by minimum values of variation coefficients and the area of 254–465 m – by maximum ones. In the first area, the compositions of rocks reflect the initial undifferentiated composition of the rock mass with minimum values of variation coefficients, and the area with maximum values of variation coefficients includes both undifferentiated and quite differentiated compositions containing copper-nickel mineralization.

In the example under consideration (see Fig. 6), the values of variation coefficients of rocks of the third series are characterized by maximum proximity to the values of variation coefficients of basalts. Nevertheless, the homogeneity of compositions of the third series is relative. The cluster groups of the series form an uninterrupted succession of compositions from melilitites to melilitolites by the relations of alkalis and SiO_2 amounts. Only ninth cluster group corresponds to melilitolites on average, with respect to the contents of other oxides. However, ordinary analyses of these rocks correspond to neither melilitolites, nor to other ultrabasic rocks of alkali type (melilites, foidites and foidolites) with respect to the contents of Fe_2O_3 , CaO and Al_2O_3 . Mean compositions of other cluster groups neither correspond to petrochemical types of ultrabasic alkali composition. The rocks of the third series could be conventionally characterized as melilite-like formations with polycarbonatites. This is the result of

our current observations. The initial substrate, in which the processes of calcite polycarbonatites formation took place, corresponded to alkali basaltoids of potassic specification in all appearances.

Our representations on the massif genesis are conformable with the petrological model of carbonatite formation according to L. Perchuk. In 1982, he proposed the idea of fluid extraction of components from magma in the interaction with the magmas of transmigmatic fluids [16]; alkali-carbonate fluids can carbonatize both peridotite and basaltoid melts, alkalizing the melts and extracting calcium remarkable by its great chemical affinity with carbon dioxide into the fluid. The relation between alkali-ultrabasic rocks and carbonatites can be explained by this particular process. In opinion of L. Perchuk, alkalization of periodite-basalts should be necessarily accompanied by phosphorization of peralkalic rocks.

The phosphorus distribution in polycarbonatite complexes is also important in studying the processes of their metasomatic and near-surface change. This is confirmed by the fact that not all carbonatite complexes are apatite-bearing. V. E. McKelvey [14] remarked, that 20 % of carbonatite rock masses were phosphorus-bearing. We were able to display, that the content of K_2O was the main factor in apatite distribution. Using Fig. 7, it is easy to predict the level of apatite potential of polycarbonatites.

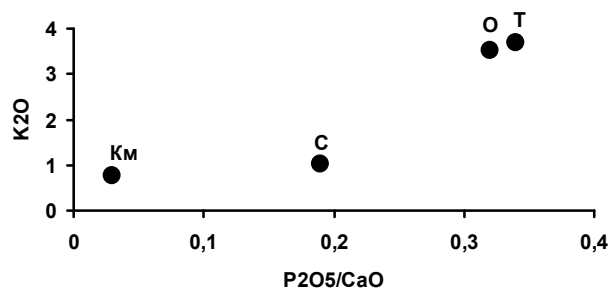


Fig. 7. Imaging points of mean compositions of complexes:

KM – kimberlites (ten pipes of diamondiferous kimberlites, 7 500 silicate analyses); C – Seligdar deposit (912); O – Oshurkovo deposit (193); T – Tomtor field (2 100 silicate analyses).

Prior to statement of the features of phosphorus distribution in the Tomtor massif, let us remind the basic hypotheses on the processes regulating the phosphorus distribution in polycarbonatites. We shall consider this problem in more detail using the ordinary analyses containing the estimates of CO_2 in rocks of the fourth and fifth series. Before reviewing the actual material, let us remind the basic hypotheses on phosphorus distribution in polycarbonatites.

According to Z. Altschuller [1], two types of secondary phosphates are distinguished, i.e. residual and substituted phosphates. Residual phosphates are formed in precipitation of apatite as the heaviest mineral, in secondarily altered rocks. Iron-magnesium minerals, minerals of rare earths and niobium are accumulated in the process of gravitational differentiation jointly with phosphorus.

The representation on substance motion for specific geological objects at the time of their formation can be made on the basis of correlation of rock-forming oxides. Let

us consider the correlation relationships between rock-forming oxides for the typical cases of immersion and emersion in gravitational differentiation.

According to G. Baturin [3], the following phases are distinguished in present-day phosphate rock formation in oceanic shelf areas: phosphorus delivery to shelves by oceanic waters due to upwelling; consumption of phosphorus by organisms; precipitation of phosphorus to the bottom as a component of biogenic detritus, among which the organic substance plays the main part; diagenetic transition of phosphorus as a result of sulphate reduction from organic compounds to calcium phosphate, its dissolution in porous waters and precipitation when critical concentrations are reached. Gravity subsidence of apatite as the heaviest mineral of shelf sediments is the main thing in the mechanism of formation phosphorites generation. In dendrogram (Fig. 8) phosphorus-calcium complex (apatite) negatively correlates with the oxides of the remaining part of rock, in which alkali-carbon dioxide and aluminosilicate correlation kernels can be clearly distinguished. The presence of apatite antagonist is the main feature of correlation complexes of phosphate rocks, by which phosphate rocks can be identified.

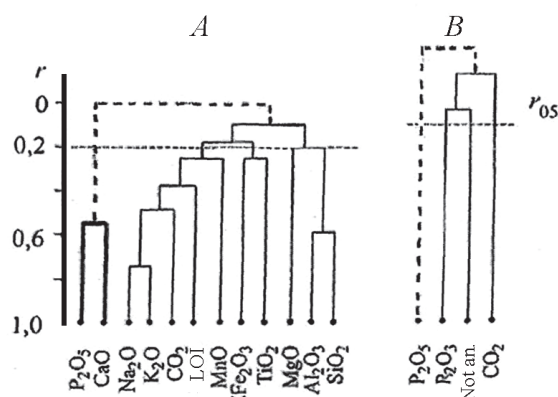


Fig. 8. Correlation dendrograms of rock-forming oxides in phosphate rocks of shelves of present-day ocean (A) and phosphate series of the Chulaktau deposit (B). Coarse lines demonstrate phosphorus oxides antagonistic to other oxides [2].

Thus, apart from presence of other heavy minerals together with apatite, the sign of residual secondary polycarbonatites is also negative correlation of phosphorus with other oxides in statistical correlation analysis. In correlation dendrograms this feature is reflected in the form of phosphoric correlation antagonist.

Substituted or metasomatic phosphates. The model of formation of rocks of this type was described by Z. Altschuller [1] by the example of deposits, which formed in the process of interrelation between ground waters enriched by phosphates and the products of limestone dissolution. Fluorapatites of endogenous origin are insoluble in hydrothermal-metasomatic process due to the high basicity of their solutions. Subsurface waters could become weakly acidic as a result of intensive dissolution of carbonates. Meteoric subsurface waters dissolve apatite and become enriched by P_2O_5 . Weakly acidic solutions passing through phosphorus-enriched carbonate rocks be-

come weakly alkaline, being enriched by Ca^{2+} . The phosphorus solubility decreases again under these conditions, which results in apatite precipitation.

But this is other type of apatite. Fluorapatite gives place to carbonate fluorapatite or carbonate apatite, that's why there is no reason to speak about apatite reprecipitation. Thus, the metasomatic zones of increased phosphorus potential arise in the weathering cores of phosphate-bearing carbonate rocks (Table 8). For example, in Cooper rocks (Charleston, South Carolina) phosphatization is accompanied by intensive withdrawal of all components and input of phosphorus.

Table 8

Change in contents of P_2O_5 and CO_2 (wt. %) reflecting variations of supergene phosphatization at depths of 7.05–9.30 m [1, p. 72]

Oxide	1	2	3	4	5	6	7	8	9
P_2O_5	9.6	5.2	3.8	3.2	2.8	2.4	2.1	2.4	2.1
CO_2	1.8	14.8	21.9	23.6	22.0	24.3	27.3	26.6	28.0

In the Tomtor field, the model of gravitational differentiation is shown most clearly in calcite polycarbonatites of the fourth series, which are characterized by 149 analyses, 36 of them include the data on the contents of CO_2 : SiO_2 – 19.29; TiO_2 – 1.92; Al_2O_3 – 5.22; Fe_2O_3 – 5.51; FeO – 5.00; MnO – 0.93; MgO – 8.15; CaO – 23.76; Na_2O – 0.34; K_2O – 3.33; P_2O_5 – 4.91; LOI – 27.47.

The correlation between the contents of CO_2 and LOI is +0,82, which makes it possible to use the data on LOI along with the data on CO_2 .

Sampling of Ca-polycarbonatites in the coordinates P_2O_5 – LOI consists of two parts (Fig. 9, Table 9): with high and low contents of P_2O_5 . We believe that high contents of P_2O_5 arose as a result of gravitational differentiation under conditions of CO_2 effect on polycarbonatites.

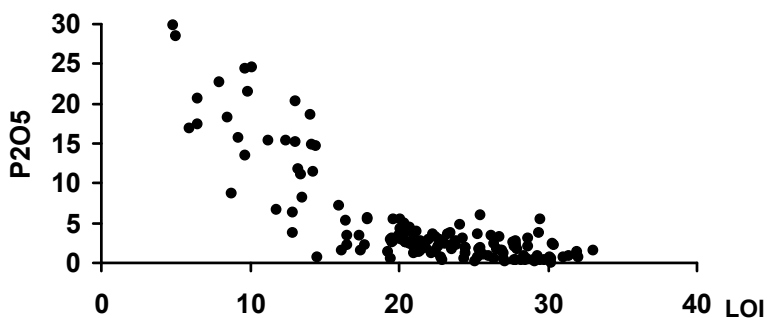


Fig. 9. Imaging points of compositions of Ca-polycarbonatites of the fourth series ($n = 149$).

In his above work, Z. Altschuller made an assumption that such agglomerations of minerals heavier than calcite appear in dissolution of calcite. In the case under study, the correlation between the contents of CaO on one side and CO_2 and LOI on the other is missing (Table 10), but strong negative relationships of P_2O_5 with CO_2 and LOI are present.

This gives the reason to conclude, that occurrence of high contents of P_2O_5 took place in dissolution of calcite polycarbonatites as a result of influence of deep-seated emanations and precipitation of heavy minerals.

Table 9
 Compositions of two groups of Ca-polycarbonatites of the fourth series

Components	Group	
	1	2
SiO ₂	17.68	19.78
TiO ₂	1.59	2.03
Al ₂ O ₃	4.52	5.42
Fe ₂ O ₃	9.50	4.67
FeO	4.82	5.06
MnO	1.62	0.77
MgO	5.19	8.91
CaO	25.85	22.95
Na ₂ O	0.30	0.36
K ₂ O	2.05	3.63
P ₂ O ₅	16.14	2.21
LOI	10.63	24.11
<i>n</i>	27	122
Nb ₂ O ₅	0.409	0.339
<i>n'</i>	13	12

Table 10
 Correlation profiles of LOI and CO₂ in Ca-polycarbonatites of the fourth series

Components	LOI	CO ₂
SiO ₂	0.10	0.09
TiO ₂	0.17	0.38
Al ₂ O ₃	0.05	0.21
Fe ₂ O ₃	-0.56	-0.27
FeO	0.18	0.01
MnO	-0.20	-0.14
MgO	0.27	0.48
CaO	-0.25	-0.12
Na ₂ O	0.02	-0.02
K ₂ O	0.37	0.34
P ₂ O ₅	-0.78	-0.85
<i>n</i>	149	36

As it follows from Table 9, Fe₂O₃ and Nb₂O₅ are also accumulated here, apart from phosphorus. These are so-called residual ores. Their origin due to gravitational differentiation is confirmed by the form of correlation dendrograph, where antagonistic behaviour of apatite-forming oxides (calcium and phosphorus) in relation to other oxides is clearly demonstrated, this is also shown by model example (Fig. 10).

Polycarbonatites of the first type contain less phosphorus than calcium polycarbonatites with a low content of volatile matters. In this case, the signs of gravitational differentiation are not clearly expressed: phosphorus and calcium associate with rock-forming oxides of silicate group; alkalis, oxides of iron, alumina and titanium associate with CO₂; hence, they were removed from the system (Fig. 11).

Formation of high-phosphorous calcite polycarbonatites as a result of gravitational differentiation is evident. It is quite important to clarify the genesis of apatite agglomerations in low-phosphorous polycarbonatites. The collection of analyses of high-

calcium polycarbonatites of the fifth series with low content of phosphorus was made for this purpose. This collection includes predominantly the compositions of polycarbonatites of the third type.

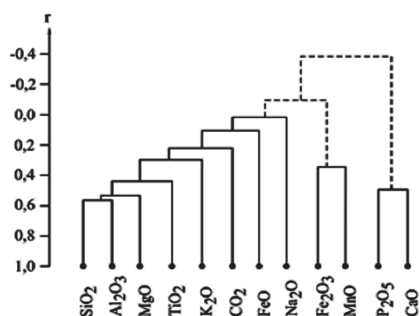


Fig. 10. Correlation dendrogram of rock-forming oxides of the third type of Ca-polycarbonatites of the fourth series in sampling containing CO_2 ($n=36$, $r_{01} = 0.44$).

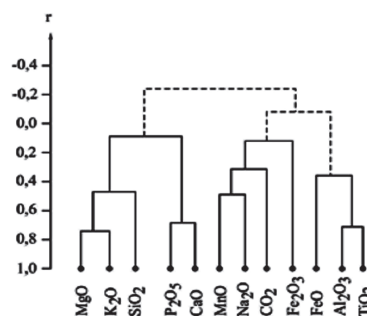


Fig. 11. Correlation dendrogram of rock-forming oxides of the first type of polycarbonatites of the fourth series.

The compositions of this collection contain up to 37 % CaO and 2.8 % P_2O_5 on average ($n = 131$): $\text{SiO}_2 - 4.90$; $\text{TiO}_2 - 0.69$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0.82$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 3.92$; $\text{FeO} - 5.60$; $\text{MnO} - 2.19$; $\text{MgO} - 4.42$; $\text{CaO} - 37.10$; $\text{Na}_2\text{O} - 0.13$; $\text{K}_2\text{O} - 0.52$; $\text{P}_2\text{O}_5 - 2.81$; $\text{CO}_2 - 30.50$; $\text{Nb}_2\text{O}_5 - 0.685$. The contents of P_2O_5 could reach 9 %. As applied to this case, let us check the hypothesis on formation of apatite agglomerations, according to Z. Altschuller [1], by drawing up a correlation dendrogram of rock-forming oxides. Let us preliminarily remind that dissolution of apatite by acid solutions at the first stage and precipitation of apatite (of other type) with enrichment of the solution by calcite components is the key aspect in the hypothesis of metasomatic substitution of polycarbonate rocks. Thus, joint correlation of CaO, CO_2 and P_2O_5 is a petrochemical sign of manifestation of metasomatic formation of apatite agglomerations. The correlation dendrogram of relationships between rock-forming oxides for the population of high-calcium and low-phosphorus polycarbonatites under study contains the evidence of their metasomatic genesis: the bond of P_2O_5 , CaO and CO_2 is shown in dendrogram as the main antagonistic group, which makes it possible to accept a metasomatic hypothesis (Fig. 12).

Apart from the polycarbonatites of the third type, the polycarbonatites of the first type are widely spread in the fifth series. The study of correlation relations in sampling of these compositions showed, that formation of the polycarbonatites of the first type of this series took place analogously to what we described in the fourth series.

Alumino-ferruginous varieties of rocks occur in the fourth and fifth series jointly with polycarbonatites of various types. Substitution of aluminous rocks by the rocks enriched by ferrous iron and the low content of CaO are specific features of these rocks. In alumino-ferruginous-phosphate formations, the lack of lime is compensated by substitution of apatite and clay minerals by calcium and aluminum phosphates, such as crandallite, millisite and wavellite. In the correlation dendrograms of rock-forming oxides this phenomenon is apparent, as phosphorus correlates with aluminum positively (Fig. 13). Alumino-phosphate rocks are formed with respect to the polycar-

bonatites of the first–third types, and in each case they retain petrochemical features of parent rocks.

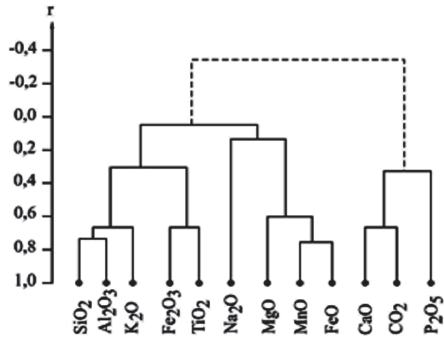


Fig. 12. Correlation dendrogram of rock-forming oxides in low-phosphorus polycarbonatites of the fifth series ($n = 131$, $r_{01} = 0.22$).

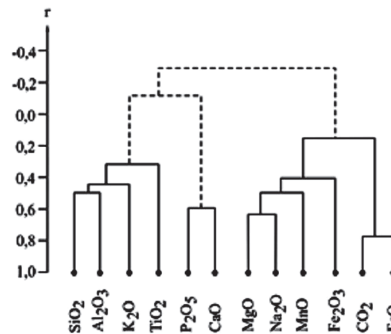


Fig. 13. Correlation dendrogram of rock-forming oxides in high-alumina rocks of the fifth series ($n = 19$, $r_{01} = 0.57$).

Polycarbonatites of the 6th series are represented by the first and second types of polycarbonatites (Table 11). Their correlation dendrograms are remarkable by the fact, that they contain alumino-phosphate complexes of oxides, which can be considered as the evidence of their origination in the next (post-alumino-phosphate) phase (Fig. 14).

Table 11

Mean composition of polycarbonatites of the first and second types of the sixth series in sampling containing CO₂

Components	Types	
	I	II
SiO ₂	4.54	4.82
TiO ₂	1.85	2.52
Al ₂ O ₃	2.77	5.97
Fe ₂ O ₃	39.76	7.93
FeO	11.84	31.66
MnO	4.84	2.50
MgO	0.84	0.86
CaO	5.06	3.94
Na ₂ O	0.10	0.11
K ₂ O	0.07	0.21
P ₂ O ₅	4.17	6.19
CO ₂	9.41	17.10
<i>n</i>	116	114

The presence of antagonistic correlation complex FeO–CO₂ with MnO adjoining is characteristic for polycarbonatites of the second type. Perhaps, this is the first evidence of transfer of MnO (and correlating content of Nb₂O₅) in carbonate metasomatism.

The bare presence of such correlation complex demonstrates the intensive development of sideritization.

The correlation antagonist Fe₂O₃ is present in polycarbonatites of the first type, which probably indicates intensive development of gothitization. Noteworthy is that

close negative dependence takes place between the contents of FeO and Fe₂O₃. The corresponding correlation coefficient equals -0.80 at $r_{01} = 0.16$. Siderite polycarbonatites were substituted by the gothite ones, when physico-chemical conditions of rock formation changed.

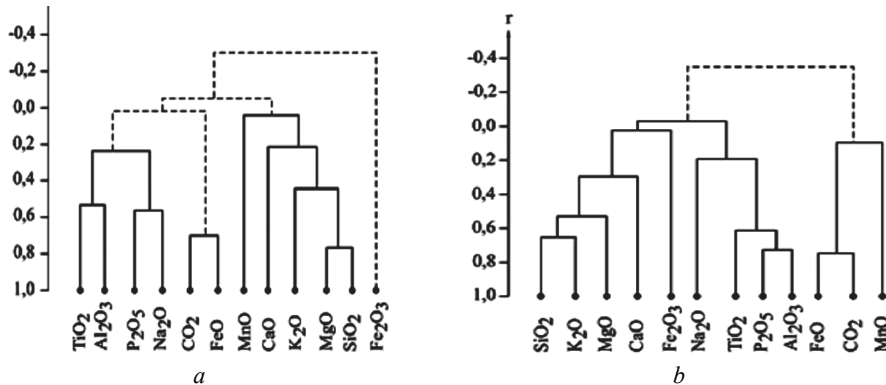


Fig. 14. Correlation dendrograms of rock-forming oxides of the first (a ; $n = 114$) and second (b ; $n = 116$) type of polycarbonatites of the sixth series ($r_{01} = 0.24$).

Discussion. According to Yu. Kuznetsov [13], the Tomtor massif with substantially potassic rocks relates to the formation of central intrusions of alkali and ultrabasic rocks with carbonatites.

The system analysis of the database of chemical compositions in the amount of 2 100 analyses of the complex rocks showed, that the complex includes six discretely separated series of compositions combining unified evolutionary succession from silicate high-alkali to carbonate low-alkali compositions.

This succession is not similar to petrochemical evolutionary trends according to, for example, by A. Zavaritsky [22], excluding kimberlites.

According to our data (Vasilenko et al., 1997), the compositions of magmatic complexes of kimberlites evolved from the carbonate to silicate varieties.

Based on the above information, it is possible to conclude, that evolution of compositions of the rocks of Tomtor massif from the rocks of the third series and proceeded towards polycarbonatites from the fourth up to the sixth series.

An exclusively high variability unparalleled in magmatic complexes is characteristic for serial compositions of rocks of the complex.

High variability of rocks of the third series increases by the beginning and by the end of evolutionary curve.

The fact of existence of magmatic complexes of ultrabasic-alkali rocks noted by many researches calls in question. We observed the presence of various rocks of carbonate, ferruginous and alumina compositions instead of them.

It appears that the third series was the source of various polycarbonatites of the Tomtor massif, which appeared due to selective melting of alkali basalts and other rocks of oceanic crust displaced to the upper parts of the Earth's crust by subduction processes. Melting took place under conditions of high saturation of magma-forming substrate by carbon dioxide, which was delivered by the mantle plume with other fluids.

The presence of relationship between phosphorus and potassium observed at the formation level was the result of extraction abilities of the alkaline medium.

High activity of CO_2 at all stages of polycarbonatites formation should also be noted: in association with CaO at early high-temperature stages and in association with FeO at late high-temperature stages.

It stands to reason, that formation of the weathering core on polycarbonatites took place also with participation of CO_2 , which arrived from deep-seated mantle sources.

The conclusion about participation of deep-seated sources of substance in formation of the nontronite profile of the weathering cores of the Southern Urals serpentinites was made by V. Razumova [19] within the context of hydrothermal-vadose hypothesis.

V. Vasilenko and co-authors [20] came to the conclusion that high contents of alumina in the weathering cores of kimberlites could not arise in eluvial enrichment, they were brought by hydrothermal solutions.

The participation of CO_2 from the mantle sources at all stages of the Tomtor complex formation underlines the unity of its origination and formation processes.

The statistical method for distinguishing the series of chemical compositions of rocks of the Tomtor field requires a reliable verification.

Such verification was performed by taking 200 samples of core from 22 previously tested and four new boreholes, analyzing these samples chemically and subsequent inserting of the imaging points of ordinary analyses on the diagram SiO_2 – $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$.

Figure 15 depicts, that distribution of the points of ordinary analyses reproduces the serial structure of compositions from the collection numbering 2 100 analyses almost completely.

Distinguishing of the series of compositions can be considered reliable.

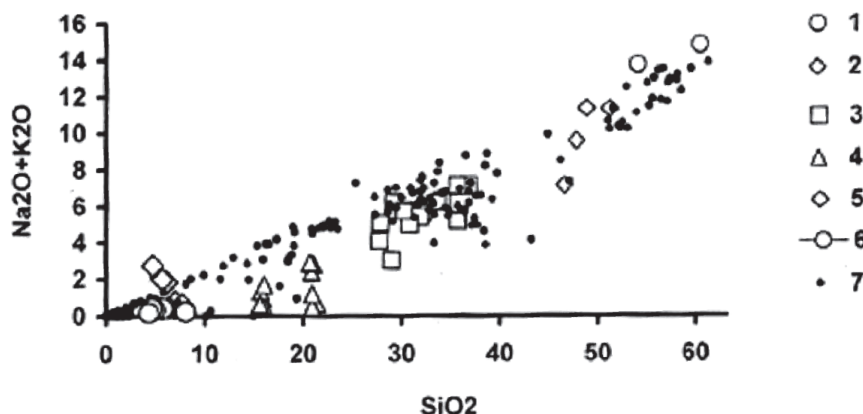


Fig. 15. Distribution of imaging points of control population ($n = 200$) and cluster groups of main population of chemical analyses of the Tomtor field rocks:

1–6 – the series of compositions of cluster groups; 7 – imaging points of control population.

It is critical to underscore, that analogous evolutionary curve in the SiO_2 – $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ coordinates is also typical of other polycarbonatite-containing complexes (Fig. 16).

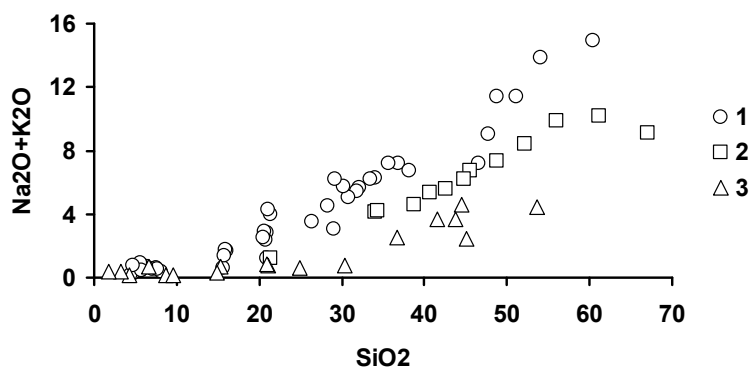


Fig. 16. Distribution of imaging points of averaged compositions of cluster groups:
1 – Tomtor; 2 – Oshurkovo apatite deposit; 3 – Seligdar apatite deposit.

The verification performed makes it possible to recommend the applied methodology of system approach for study and practical use (geological mapping) of other polycarbonatite-containing complexes.

REFERENCES

1. Altschuller Z. S. Distribution of phosphorus in carbonatites / Z. S. Altschuller // Phosphorus in the Environment. – Moscow : Mir, 1977. – P. 47–56. (in Russian)
2. Apatite Rocks of Seligdar / V. B. Vasilenko, L. G. Kuznetsova, L. D. Kholodova [et al.]. – Novosibirsk : Nauka, 1982. – 215 p. (in Russian)
3. Baturin G. N. Phosphate Rocks on Bottom of Oceans / G. N. Baturin. – Moscow : Nauka, 1978. – 231 p. (in Russian)
4. Belousov A. F. Volcanic Formations / A. F. Belousov, A. P. Krivenko, Z. G. Polyakova. – Novosibirsk : Nauka, 1982. – 281 p. (in Russian)
5. Chetverikov S. D. Handbook on Petrochemical Recalculations of Rocks Analyses and Determination of Chemical Types of Rocks / S. D. Chetverikov. – Moscow : Gosnaughtekhizdat, 1956. – 245 p. (in Russian)
6. Classification of Kimberlites and Internal Structure of Kimberlite Pipes. – Moscow : Nauka, 1981. – 136 p. (in Russian)
7. Cramer H. Mathematical Methods of Statistics / H. Cramer. – Moscow : Mir, 1975. – 648 p. (in Russian)
8. Diday E. The dynamic clusters method in nonhierarchical clustering / E. Diday // Intern. J. Comp. Inform. Sci. – 1973. – N 2. – P. 61–88.
9. Epshtein E. M. Geology of unique Tomtor deposit of rare metals (North of the Siberian Platform) / E. M. Epshtein, N. A. Danilchenko, S. A. Postnikov // Geologiya Rudnyh Mestorozhdeniy (Rus.). – 1994. – Vol. 36, N 2. – P. 83–110.
10. Geological Vocabulary. Vol. 1. – Moscow : Nedra, 1978. – 486 p. (in Russian)
11. Kimberlites and Carbonatites. Collection of Studies on Petrochemistry / V. B. Vasilenko, L. G. Kuznetsova, V. A. Minin [et al.]. – Novosibirsk : Parallel, 2013. – 745 p. (in Russian)
12. Krumbein W. Models of Geological Processes / W. Krumbein, M. Kaufman, R. McCammon. – Moscow : Mir, 1973. – 149 p. (in Russian)

13. Kuznetsov Yu. A. Main Types of Magmatic Formations / Yu. A. Kuznetsov. – Moscow : Nedra, 1964. – 387 p. (in Russian)
14. McKelvey V. E. Occurrence and distribution of phosphorus in the lithosphere / V. E. McKelvey // Phosphorus in the Environment. – Moscow : Mir, 1977. – P. 24–46. (in Russian)
15. Method for estimating potential platinum content of stratified gabbroids based on petrochemical model / V. B. Vasilenko, A. P. Krivenko, L. G. Kuznetsova, L. D. Kholodova // Geologiya i Geofizika (Rus.). – 1995. – Vol. 36, N 12. – P. 73–79.
16. Perchuk L. L. Chemical relationship of fluids and magma / L. L. Perchuk // Fluids in Magmatic Processes. – Moscow : Nauka, 1982. – P. 269–280. (in Russian)
17. Petrochemistry of CaO and P₂O₅ in kimberlites and genesis problem of Seligdar apatite rocks (Aldan) / V. B. Vasilenko [et al.] // Petrochemistry, Genesis and Ore-Bearing of Siberian Magmatic Formations. – Novosibirsk : Nauka, 1985. – P. 171–178. (in Russian)
18. Petrochemistry of Subalkaline Carbonatite-Bearing Complexes of Siberia / V. B. Vasilenko, N. N. Zinchuk, L. G. Kuznetsova, V. P. Serenko. – Novosibirsk : Nauka, 1994. – 231 p. (in Russian)
19. Razumova V. N. Ancient Weathering Crusts and Hydrothermal Process / V. N. Razumova. – Moscow : Nauka, 1977. – 156 p. (in Russian)
20. Standard quartz as a criterion of mass transfer intensity in postmagmatic change of Botuobinskaya pipe kimberlites / V. B. Vasilenko, A. V. Tolstov, V. A. Minin, L. G. Kuznetsova // Geologiya i Geofizika (Rus.). – 2008. – Vol. 49, N 12. – P. 1189–1204.
21. Tolstov A. V. Prospects for mining the Tomtor deposit of complex niobium-rare-earth ores / A. V. Tolstov, N. P. Pokhilenko // ЕКО (Rus.) – 2012. – N 11. – P. 17–27.
22. Zavaritsky A. N. Igneous Rocks / A. N. Zavaritsky. – Moscow : AN SSSR, 1955. – 479 p. (in Russian)

*Стаття: надійшла до редакції 12.01.2016
прийнята до друку 05.09.2016*

ПЕТРОХІМІЧНІ МОДЕЛІ КАРБОНАТИТІВ МАСИВУ ТОМТОР (СХІДНИЙ СИБІР)

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

*ФДБУН “Інститут геології і мінералогії ім. В. С. Соболева СВ РАН”,
просп. акад. Контюга, 3, 630090 м. Новосибірськ, Росія
E-mail: vasilenko@igm.nsc.ru*

Досліджено хімічний склад порід Томторського масиву (2 100 хімічних аналізів) за керном 193 свердловин, які розташовані вздовж лінії з південного сходу на північний захід масиву. Для виділення однорідних породних груп, якими складений масив, аналізи опрацьовано на підставі системного підходу із застосуванням методів математичної статистики. Попередньо базу даних хімічного складу порід розділено методом кластерного аналізу на 43 групи. Точки середнього складу груп у полі діаграми $\text{SiO}_2-(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ розташовані в межах шести дискретних серій. Перша серія відповідає складу лужних сієнітів, друга – лужних габро, третя – мелітоподібних порід, четверта–шоста серії представлені полігенними карбонатитами, які ми назвали полікарбонатитами. Усім серіям притаманні значні варіації складу, причому вони зростають у напрямі від третьої серії до першої та до шостої. Третю серію трактуємо як родоначальну для всього масиву; вона сформувалася внаслідок селективного плавлення лужних базальтів за умов насичення CO_2 . Ендогенна вуглекислота була на всіх стадіях формування порід.

Окремо досліджено поведінку фосфору. Сформульовано петрохімічні критерії перевірки генетичних гіпотез утворення промислових скупчень фосфору. У досліджуваних породах виявлено гравітаційні (залишкові) та метасоматичні концентрації фосфору.

Доведено, що виділення серій порід виконано достовірно. Подібні петрохімічні серії наявні й на інших апатитових родовищах, тому їх можна використовувати, наприклад, під час геологічного картування.

Ключові слова: карбонатити, лужні породи, ультраосновні породи, системний підхід, математична статистика, генетичні гіпотези, родовища фосфору, Томторський масив, Східний Сибір.

УДК 549.454.2:53(477.42)

КРИСТАЛОХІМІЯ ТА ГЕНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ФЛЮОРИТУ СУЩАНО-ПЕРЖАНСЬКОЇ ТЕКТОНІЧНОЇ ЗОНИ (УКРАЇНСЬКИЙ ЩИТ)

Т. Лупашко, К. Ільченко, О. Гречановська

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

Досліджено кристалохімічні особливості флюориту з двох рідкіснометалевих об'єктів Сущано-Пержанської тектонічної зони (Волинський блок, Український щит) – Пержанського берилієвого родовища (гентгельвін, фенакіт) і Яструбецького Zr-REE-Y рудопрояву (циркон, бритоліт, ортит та ін.). Типоморфну асоціацію центрів у флюориті з егірін-рибекітових пержанських гранітів і сієнітів становлять $\text{Er}^{3+}\cdot\text{Na}^+$, $\text{Dy}^{3+}\cdot\text{Na}^+$, $\text{Dy}^{3+}\cdot\text{F}_i^-$ та Ce^{3+} і Sm^{3+} ; співвідношення $\text{TR}^{3+}_Y/\text{TR}^{3+}_{\text{Ce}}$ – 1,5–2,5. У флюориті з граніт-порфірів та лейкократових сієнітів концентрація Sm^{3+} помітно менша, а Ce^{3+} нема; співвідношення $\text{TR}^{3+}_Y/\text{TR}^{3+}_{\text{Ce}}$ – 2,6–3,6.

Тенденція до нагромадження Mn у флюориті пізніх генерацій притаманна обом рідкіснометалевим об'єктам; у ньому виявлено зменшення сумарної концентрації центрів на домішкових іонах і збільшення вмісту йонів TR^{3+}_Y . Збільшення параметра елементарної комірки кристалів флюориту прямо корелює з вмістом домішкових іонів, а значення ділянки когерентного розсіяння – з кристалічністю, що зумовлено ступенем гідратації та особливостями гетеровалентного ізоморфізму елементів-домішок, у тім числі урану.

Виявлені варіації кристалохімічних особливостей флюориту свідчать про неоднорідність складу рідкісних і легких компонентів материнських джерел та стадійність умов кристалізації флюориту: для Пержанського родовища вони пов'язані з процесами інфільтраційного метасоматозу, а для Яструбецького рудопрояву – з процесами кристалізаційної диференціації глибинної магми.

Ключові слова: флюорит, кристалохімія, рентгенолюмінесценція, фотолюмінесценція, ІЧ-спектроскопія, оптично-активні центри, рідкіснометалева мінералізація, метасоматоз, Сущано-Пержанська зона, Український щит.

Специфіка формування Пержанського берилієвого родовища та Яструбецького цирконій-рідкісноземельно-ітрієвого рудопрояву, які відрізняються за геологічною будовою і складом порід, тісно пов'язана з тривалою тектономагматичною активізацією Сущано-Пержанської зони (Волинський блок, Український щит), проявами лужного магматизму та метасоматичних процесів (інфільтрація, дифузія тощо) у протерозої [1, 3, 7, 8, 11]. Різна за концентрацією мінералізація рідкісних елементів представлена на Пержанському родовищі гентгельвіном і

фенакітом, а в межах Яструбецького рудопрояву – цирконом в асоціації з брито-літом, ортитом та ін.

На обох зазначених об'єктах флюорит є одним з найчутливіших до змін фізико-хімічних параметрів мінералоутворювального середовища наскрізним фторовмісним мінералом. Це зумовлює входження в його кристалічну структуру домішок REE, Y, U, Be, Mn, Sr, Pb, Na \rightarrow Ca²⁺, з одного боку, і O²⁻, OH⁻ \rightarrow F⁻ – з іншого. Наразі зібрано значну інформацію про природу домішкових і структурних дефектів у флюориті [6, 15]. Вона ґрунтується на достатньо впевненій ідентифікації різноманітних моделей оптично активних центрів (ОАЦ) – кубічних, тетрагональних, ромбічних, тригональних, їхніх структурних типів і дає підстави говорити про особливу важливість генетичної інформативності різних варіантів оточення однакових за якісним складом активаторних іонів (наприклад, іонів Ce³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Er³⁺ та ін.) та механізмів компенсації надлишкових зарядів (іонами F_i⁻ в інтерстиціях чи Na⁺, O²⁻, OH⁻ – у вузлах ґратки). Залучення методів рентгенолюмінесценції (РЛ), фотолюмінесценції (ФЛ), інфрачервоної (ІЧ-) спектроскопії і рентгенодифракційного аналізу до вивчення структурно-хімічних властивостей різних за текстурно-морфологічними особливостями кристалів флюориту з досліджуваних рідкіснометалевих об'єктів дає змогу зробити важливий крок до розуміння еволюційних змін у геохімії процесів і, зокрема, у концентрації летких компонентів (O²⁻, F⁻, H₂O).

Мета досліджень – вивчити кристалохімічні особливості флюориту з різних мінеральних парагенетичних асоціацій Пержанського родовища берилію та Яструбецького Zr-REE-Y рудопрояву і з'ясувати умови кристалізації флюориту.

Близько 70 взірців флюориту нам свого часу люб'язно надали Н. Безпалько, С. Кривдік та Г. Кульчицька (ІГМР НАНУ імені М. П. Семененка, м. Київ).

У межах Пержанського родовища флюорит відібрано з пержанських гранітів (у тім числі з голубим кварцом) і граніт-порфірів, гентгельвіновмісних сидерофіліт-альбіт-мікроклін-пертитових і альбіт-мікроклін-пертитових метасоматитів та грейзенів, а на Яструбецькому рудопрояві [7, 8] – з лейкократових (з фероєденітовою роговою обманкою і біотитом) сієнітів верхньої розшарованої серії, мезо- і лейкократових (амфібол-біотитових і біотитових) сієнітів головної розшарованої серії, егірін-рибекітових сієнітів кварцового ядра та кварцових брил із відслонень у південно-східній частині Яструбецького масиву.

Флюорит різний за морфологією (вкраплення, гніздові скупчення, прожилки), забарвленням (фіолетовий, рожевий, бірюзовий, безбарвний тощо), вмістом РЗЕ та Y, у тім числі досліджено ітрофлюорит Пержанського родовища (1 – пержанський граніт, св. 21с, гл. 1 172,2 м, вміст Y – 28 573 частин на мільйон, метод ІСП-MS; 2 – гентгельвіновмісний метасоматит, шахта № 2, вміст Y – 32 635 частин на мільйон, рентген-флуоресцентний аналіз).

Методи дослідження. Спектри РЛ отримано для порошкових (~ 0,05 мм) проб флюориту в широкій спектральній ділянці – 220–1 000 нм. Установка складена з двох монохроматорів – СФ-4 (220–600 нм) і ІСП-51 (400–1 000 нм) з фотопоможувачами ФЕУ-14 і ФЕУ-106, відповідно. Рентгенівське опромінення було від апарата УРС-55 (рентгенівська трубка БСВ-2 з вольфрамовим анодом), що працює за 45 кВ і 20 мА. Спектри РЛ записані за T = 300 К.

Спектри ФЛ окремих кристалів флюориту (вихідних і відпалених на повітрі у муфельній печі за температури 1173 К, 20 хв) реєстрували в діапазоні 400–700 нм за умов УФ-збудження ($\lambda = 365$ нм) і температури 300 К (вибірково 77 К) на мікроспектрофотометрі. Прилад складений з люмінесцентного мікроскопа “Люмам-1” і монохроматора МУМ-1 з дифракційною ґраткою 600 штр/мм. Лінійна дисперсія приладу – 3,2 нм/мм.

ІЧ-спектри поглинання дрібних кристалів і близьких за товщиною спайних виколків флюориту одержано на Фур’є-спектрометрах з ІЧ-мікроскопом Bruker IFS-66 та Nicolet 6700 FTIR (100–300 сканувань, роздільна здатність – 2 см^{-1} , діаметр світлового променя – 50 мкм, спектральний діапазон – $6\ 000\text{--}800 \text{ см}^{-1}$). Усі спектри записано за кімнатної температури.

Рентгенодифракційний аналіз взірців флюориту виконано на дифрактометрі ДРОН-2 та автоматичному дифрактометрі ДРОН-3М (мідне випромінювання, $\text{CuK}\alpha = 0,15418$ нм). Режим знімання – 0,25 град/хв (ДРОН-2) та з покрововим інтервалом 0,05 град (ДРОН-3М). Визначали параметр a і об’єм елементарної комірки V . Обчислення виконано за методом найменших квадратів з використанням програми X-RAY.

Для кожного досліджуваного взірця флюориту B і еталона германію b одержано профілі дифракційних ліній 333 ($94,2^\circ 2\theta$) і 444 ($155,3^\circ 2\theta$) та обчислено їхню півширину. Середнє значення ділянки когерентного розсіяння (L , нм) визначали за формулою Селякова–Шерера:

$$L = 0,94 \lambda / \cos\theta \cdot \beta,$$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; θ – кут Брегга; β – фізичне розширення дифракційного максимуму.

Конфігурація **спектрів РЛ** флюориту (рис. 1) змінюється відповідно до розподілу домінувальних за інтенсивністю ліній і смуг випромінювання домішкових центрів і центрів на власних дефектах. Їхній якісний склад ідентифіковано так (у дужках наведено λ_{max} найінтенсивніших ліній у спектрах). Для йонів Dy^{3+} зафіксовано чотири структурні типи центрів – тригональні $\text{Dy}^{3+} \cdot \text{OH}^-$ (571 і 573 нм) [7], тетрагональні $\text{Dy}^{3+} \cdot \text{F}_i^-$ (673 і 759 нм) [12, 15], ромбічні $\text{Dy}^{3+} \cdot \text{Na}^+$ (578 і 582 нм) [9] та кубічні $\text{Dy}^{3+}_{\text{куб}}$ (478 і 480 нм) [9, 15]. Структурні типи центрів іонів Er^{3+} [13, 14] – це тетрагональні $\text{Er}^{3+} \cdot \text{F}_i^-$ (553 нм), ромбічні $\text{Er}^{3+} \cdot \text{Na}^+$ (541 нм) і кубічні $\text{Er}^{3+}_{\text{куб}}$ (544 і 547 нм). Для йонів Sm^{3+} характерні [6, 15] тригональні $\text{Sm}^{3+} \cdot \text{O}^{2-}$ (622 нм), тетрагональні $\text{Sm}^{3+} \cdot \text{F}_i^-$ (568 та 605 нм) та кубічні $\text{Sm}^{3+}_{\text{куб}}$ (558 і 561 нм) центри. Крім того, у спектрах досліджуваних взірців зафіксовано [5, 15] лінії $\text{Eu}^{3+}_{\text{куб}}$ (589 нм) і $\text{Nd}^{3+}_{\text{куб}}$ (ділянка 840–864 нм), Gd^{3+} (312 нм), Tb^{3+} (378–454 нм) і Pr^{3+} (643 нм), а також смуги Ce^{3+} (320 і 340 нм), Mn^{2+} (480 нм). Смуги центрів на власних дефектах структури, а саме V_k -центрів (власні дефекти на катіонних вакансіях, 280 нм) характерні для спектрів РЛ усіх взірців флюориту, а смуги М-центрів (власні дефекти $2V^-_F$, 745 нм) зафіксовано в спектрах тільки окремих взірців.

Для приблизної оцінки домішкового стану кристала використано параметр $\sum_{\text{доміш}} / \sum_{\text{деф}}$, де $\sum_{\text{доміш}}$ – сумарна концентрація центрів РЛ на домішкових іонах, а $\sum_{\text{деф}}$ – на власних дефектах структури. Параметр $\sum \text{TR}^{3+} / \sum \text{TR}^{3+}_{\text{Ce}}$ (співвідношення концентрації центрів РЛ іонів TR^{3+} ітрієвої та церієвої підгруп) є геохімічним індикатором.

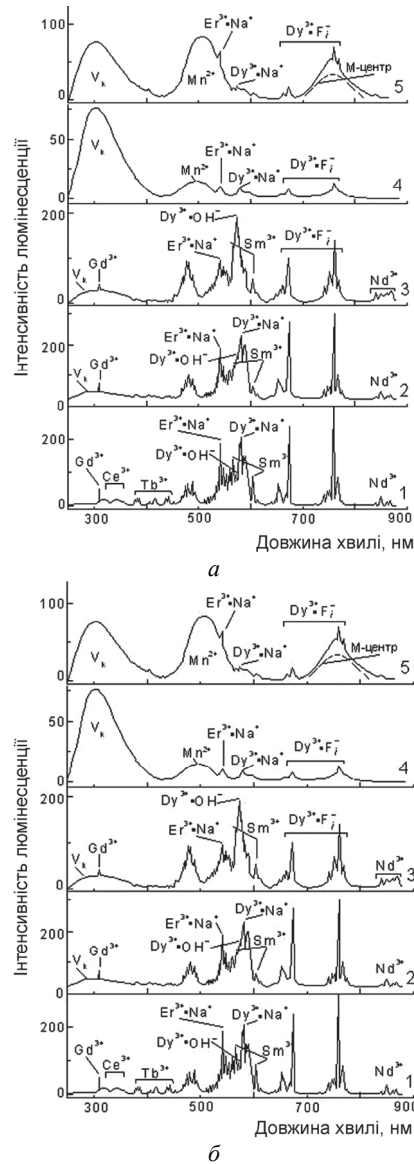


Рис. 1. Спектри РЛ флюориту Сушано-Пержанської зони:

a – флюорит Пержанського родовища: 1 – прозорий безбарвний, вкраплений в егіринових пержанських гранітах, св. 21с, гл. 1171,2 м; 2 – темно-фіолетовий з тріщини в пержанському граніті з голубим кварцом; 3 – фіолетовий із кварц-флюоритового прожилка в граніт-порфірі; 4 – буро-жовтий вкраплений у польвошпатових метасоматитах, відвали шахти № 2; 5, 6 – вишнево-фіолетовий із тріщини в метасоматитах, відвали шахти № 2; *б* – флюорит Яструбецького рудопояву: 1 – прозорий безбарвний, вкраплений в егірин-рибекітових сієнітах, св. 23с, інт. 299–300 м; 2 – фіолетовий, вкраплений у лейкократових сієнітах, св. 23с, інт. 111–113 м; 3 – прозорий блідо-зелений із гнізда у кварцовій брилі; 4 – прозорий блідо-зелений із прожилка у кварцовій брилі; 5 – із гнізда в розсланцьованому біотитовому грейзені, св. 23с, гл. 10 м.

Збільшення цього параметра відображає основну тенденцію спрямованості процесу кристалізації різних генерацій флюориту за умов безперервного зменшення лужності й температури мінералоутворювального середовища. Еволюційні зміни режиму флюїдів (зокрема, фтору і води) оцінювали за варіаціями значень параметра $Du^{3+} \cdot F_i^- / Du^{3+} \cdot OH^-$ – за співвідношенням концентрації центрів на йонах Du^{3+} з компенсацією надлишкових зарядів міжвузловими (в інтерстиціях) йонами фтору (центр $Du^{3+} \cdot F_i^-$) та ізоморфним заміщенням аніона F^- аніоном OH^- у вузлах кристалічної ґратки (центр $Du^{3+} \cdot OH^-$).

Головні РЛ-характеристики і структурні параметри найтипівіших взірців флюориту з порід Пержанського родовища та Яструбецького рудопрояву наведено в табл. 1.

Ділянка когерентного розсіяння L і параметр елементарної комірки a взірців флюориту з порід Пержанського родовища становлять, відповідно, 64–979 нм і 0,5458–0,5471 нм, з Яструбецького рудопрояву – 112–329 нм і 0,5466–0,5469 нм (табл. 2).

У **спектрах ФЛ** прожареного (1173 К, 20 хв) флюориту Пержанського родовища (кern св. 21с та відвали шахти № 2) і Яструбецького рудопрояву (св. 23с) виявлено лінії йонів U^{6+} (електронна оболонка $5f^4$, основний стан $^2F_{5/2}$ [15]) (рис. 2). Найвірогідніше, уран входить у позиції Ca^{2+} природних кристалів флюориту у формі U^{4+} , що зумовлено близьким розміром іонних радіусів U^{4+} (0,105 нм) і Ca^{2+} (0,106 нм). У прожарених кристалах компенсація надлишкових зарядів U^{6+} відбувається за схемою $4O^{2-} \rightarrow 4F^-$ [6]. Відомо [15], що характерною особливістю U-вмісного флюориту є червоний поліск візуально темно-фіолетових природних кристалів і висока концентрація M-центрів ($2V_{F^-}$).

Частоту власних коливань флюориту фіксують у дальній ділянці **ІЧ-спектра поглинання**, що поза діапазоном спектральних приладів, використаних у наших дослідженнях. Тому в ІЧ-спектрах мінералу з обох рідкіснометалевих об'єктів (рис. 3, 4) видно тільки смуги власних дефектів структури флюориту й механічних домішок карбонатів і силікатів. Наявні два типи смуг з різною частотою деформаційних і валентних коливань ($1\ 647$ (δ_{H_2O}) і $\sim 3\ 400$ cm^{-1} (ν_{H_2O}); $\sim 1\ 735$ – $1\ 740$ (δ_{H_2O}) і $3\ 265$ cm^{-1} (ν_{H_2O})), які пов'язані з поглинанням, відповідно, вакуольної води (у включеннях) і структурно зв'язаної води [16]. Підтвердженням цього є наявність у ближньому діапазоні ІЧ-спектра смуги комбінаційних коливань води з частотою $5\ 226$ cm^{-1} (див. рис. 4, б).

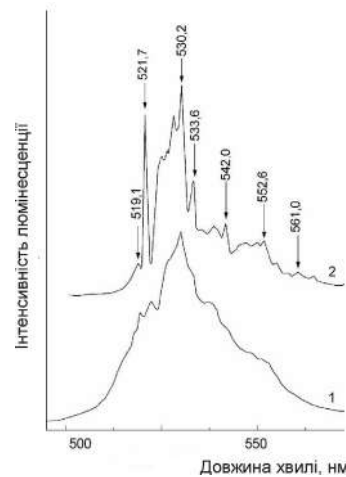


Рис. 2. Спектри ФЛ іонів U^{6+} у прожареному U-вмісному флюориті (1 173 К, 20 хв). Спектри записано за 300 К (1) і 77 К (2).

Таблиця 1
Рентгенолімінесцентна характеристика і структурні параметри флюориту Сушано-Пержанської зони

Номер взірця та його прив'язка	Порода	Морфологія, забарвлення	Рентгенолімінесцентна характеристика						
			Центри ЛР, які домінують за концентрацією			TR ³⁺ _Y : TR ³⁺ _{Ce}			
			4	5	6	7	8	9	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Пержанське родовище									
Св. 21с, гл. 1 171,2 м	Егіриновий пержанський граніт	Безбарвні вкраплення	Dy ³⁺ ·F _i	Er ³⁺ ·Na ⁺	Sm ³⁺ , Ce ³⁺	Dy ³⁺ ·Na ⁺	1,6	2,50	
Св. 21с, гл. 1 446,5 м			Dy ³⁺ ·F _i	Er ³⁺ ·Na ⁺	Sm ³⁺ , Ce ³⁺	Dy ³⁺ ·Na ⁺	1,8	3,00	
30F-126, св. 826, гл. 188 м	Пержанський граніт	Фіолетові вкраплення	Dy ³⁺ ·F _i	Er ³⁺ ·Na ⁺	Ce ³⁺	Dy ³⁺ ·Na ⁺	1,9	1,05	
30F-260, св. 12025, інт. 47,0–48,0 м			Dy ³⁺ ·F _i	Er ³⁺ ·Na ⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	2,5	3,50	
30F-268			Dy ³⁺ ·F _i	Dy ³⁺ ·OH ⁻	Er ³⁺ ·Na ⁺	Ce ³⁺	1,5	1,50	
1976, св. 21с, гл. 8 м	Пержанський граніт з голу-бим кварцом	Гніздо, ясно-фіолетовий	Dy ³⁺ ·F _i	Er ³⁺ ·Na ⁺	Dy ³⁺ ·Na ⁺	Mn ²⁺	2,8	2,00	

Продовження табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1976, св. 21с, гл. 8 м	Пержанський граніт з голу- бим кварцом	Гніздо, ясно- фіолетовий	Dy ³⁺ ·F ⁻ _i	Er ³⁺ ·Na ⁺	Dy ³⁺ ·Na ⁺	Mn ²⁺	2,6	1,80
30F-308, св. 12025, інт. 47-48 м	Змінений пер- жанський граніт	Темно- фіолетові вкраплення	Dy ³⁺ ·F ⁻ _i	Er ³⁺ ·Na ⁺	Dy ³⁺ ·Na ⁺	Mn ²⁺	3,2	3,60
30F-515, 2 км на південь від с. Перга	Граніт-порфір	Фіолетові прожилки	Dy ³⁺ ·F ⁻ _i	Dy ³⁺ ·Na ⁺	Er ³⁺ ·Na ⁺	Dy ³⁺ ·OH ⁻	3,1	1,80
126, правий берег р. Уборть, 2 км від с. Перга	Граніт-порфір з топазом і фенакітом	Фіолетовий із кварц-флюо- ритового прожилка	Dy ³⁺ ·F ⁻ _i	Dy ³⁺ ·Na ⁺	Er ³⁺ ·Na ⁺	Dy ³⁺ ·OH ⁻	3,4	1,70
30F-122	Метасоматит	Жовто-бурі вкраплення	Dy ³⁺ ·F ⁻ _i	Dy ³⁺ ·Na ⁺	Er ³⁺ ·Na ⁺	Ce ³⁺	1,9	3,90
30F-122			Dy ³⁺ ·F ⁻ _i	Sm ³⁺	Ce ³⁺	Er ³⁺ ·Na ⁺	1,5	2,50
1975	Метасоматит	Ясно- фіолетові вкраплення	Dy ³⁺ ·F ⁻ _i	Dy ³⁺ ·Na ⁺	Er ³⁺ ·Na ⁺	Ce ³⁺	1,4	3,10
30F-209			Dy ³⁺ ·F ⁻ _i	Ce ³⁺	Dy ³⁺ ·Na ⁺	Sm ³⁺	1,5	2,60
30F-217			Dy ³⁺ ·F ⁻ _i	Er ³⁺ ·Na ⁺	Dy ³⁺ ·Na ⁺	Ce ³⁺	2,5	3,15

Продовження табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
30F-279, св. 2493, гл. 55,6 м	Метасоматит	Гніздо, майже чорний	Dy ³⁺ ·F _i	Dy ³⁺ ·Na ⁺	Er ³⁺ ·Na ⁺	Sm ³⁺	1,6	2,0
30F-211, шахта № 2	Хлорит- кварцовий метасоматит з голубим кварцом	Трищина, синьо- фіолетова кірка	Dy ³⁺ ·F _i	Mn ²⁺	Er ³⁺ ·Na ⁺	Dy ³⁺ ·Na ⁺	2,6	1,6
30F-214, шахта № 2	Змінений метасоматит	Жовтувато- фіолетові кристали з тріщини	Dy ³⁺ ·F _i	Mn ²⁺	Er ³⁺ ·Na ⁺	Dy ³⁺ ·Na ⁺		1,8
Яструбецький рудопрояв								
30F-239, св. 12070, інт. 7,5–8,0 м	Рожеві дрібно- середньо- та крупнозернисті масивні біотит- геденбергіт- роговообман- кові сієніти верхньої роз- шарованої серії	Кварц- флюоритовий прожилок	Dy ³⁺ ·F _i	Dy ³⁺ ·OH ⁻	Er ³⁺ ·Na ⁺	Ce ³⁺	2,5	4,1
30F-238, св. 23, гл. 10 м		Гніздово- прожилковий у грейзени- зованому сієніті	Mn ²⁺	Dy ³⁺ ·F _i	Er ³⁺ ·Na ⁺	Dy ³⁺ ·Na ⁺	3,2	1,5
30F-240, св. 25, гл. 12,7 м			Dy ³⁺ ·F _i	Dy ³⁺ ·OH ⁻	Er ³⁺ ·Na ⁺	Mn ²⁺	2,3	1,7
30F-222, св. 25, гл. 14,4 м		Фіолетовий прожилок	Dy ³⁺ ·F _i	Er ³⁺ ·Na ⁺	Dy ³⁺ ·Na ⁺	Dy ³⁺ ·OH ⁻	2,7	2,3

Продовження табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9		
30F-232, св. 13, гл. 15,5 м	Рожеві дрібно- середньо- та крупнозернисті масивні біопіт- геленбергит- роговообман- кові сієніти верхньої роз- шарованої серії	Фіолетовий прожилок	$Dy^{3+} \cdot F_i$	$Er^{3+} \cdot Na^+$	$Dy^{3+} \cdot Na^+$	$Dy^{3+} \cdot OH^-$	2,30	3,6		
284, св. 510, гл. 23 м		Фіолетовий у пегматиті	$Dy^{3+} \cdot F_i$	$Dy^{3+} \cdot Na^+$	$Dy^{3+} \cdot OH^-$	$Er^{3+} \cdot Na^+$	2,60	1,4		
30F-121, св. 532, гл. 29,7 м		Бірюзово- фіолетові різних відтінків вкраплення		$Dy^{3+} \cdot F_i$	$Dy^{3+} \cdot Na^+$	$Er^{3+} \cdot Na^+$	Sm^{3+}, Ce^{3+}	2,75	3,7	
Св. 23с, інт. 5–8 м				$Dy^{3+} \cdot F_i$	$Dy^{3+} \cdot Na^+$	$Er^{3+} \cdot Na^+$	Sm^{3+}	2,70	2,7	
Св. 23с, інт. 50,5– 53,6 м				$Dy^{3+} \cdot F_i$	$Dy^{3+} \cdot Na^+$	$Er^{3+} \cdot Na^+$	Sm^{3+}	2,80	1,4	
Св. 23с, інт. 111–113 м				$Dy^{3+} \cdot F_i$	$Dy^{3+} \cdot Na^+$	$Er^{3+} \cdot Na^+$	Sm^{3+}	2,90	1,5	
Св. 23с, інт. 183–185 м				$Dy^{3+} \cdot F_i$	$Dy^{3+} \cdot Na^+$	$Er^{3+} \cdot Na^+$	Sm^{3+}	2,60	1,0	
Св. 23с, інт. 299–300 м				Середньо-круп- нозернисті аніт-егрін-ри- бекітові сієніти з кварцом, цен- тральне ядро	$Dy^{3+} \cdot F_i$	$Dy^{3+} \cdot Na^+$	$Er^{3+} \cdot Na^+$	Ce^{3+}	2,00	2,0
Св. 23с, інт. 363,4– 363,9 м					$Dy^{3+} \cdot F_i$	$Dy^{3+} \cdot Na^+$	$Er^{3+} \cdot Na^+$	Ce^{3+}	2,40	3,6

Закінчення табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Св. 23с, інт. 1017,0– 1017,3 м	Біотитові та біотит-гас- тингітові сієніти головної роз- шарованої серії	Бірюзово- фіолетові різних відтін- ків вкращення	Dy ³⁺ ·F _i	Dy ³⁺ ·Na ⁺	Er ³⁺ ·Na ⁺	Sm ³⁺	3,1	1,30
Св. 23с, інт. 1044,2– 1044,5 м			Dy ³⁺ ·F _i	Dy ³⁺ ·Na ⁺	Er ³⁺ ·Na ⁺	Sm ³⁺		
Св. 23с, інт. 1389,0– 1389,5 м			Dy ³⁺ ·F _i	Dy ³⁺ ·Na ⁺	Er ³⁺ ·Na ⁺	Sm ³⁺	2,8	1,80
Св. 3113, інт. 824,8– 825,8 м			Dy ³⁺ ·F _i	Dy ³⁺ ·Na ⁺	Er ³⁺ ·Na ⁺	Sm ³⁺	3,3	1,85
Св. 3113, інт. 1022,5– 1023,5 м			Dy ³⁺ ·F _i	Dy ³⁺ ·Na ⁺	Er ³⁺ ·Na ⁺	Sm ³⁺		
30F-252	Відслонення кварцових брил	Безбарвний флюоритовий прожилок	Dy ³⁺ ·OH ⁻	Dy ³⁺ ·F _i ⁻	Er ³⁺ ·Na ⁺	Mn ²⁺	2,8	2,60
30F-253		Гніздо, зеле- ний	Dy ³⁺ ·F _i	Dy ³⁺ ·OH ⁻	Er ³⁺ ·Na ⁺	Mn ²⁺	4,1	2,40
30F-248		Гніздо, ясно- фіолетовий	Dy ³⁺ ·F _i	Mn ²⁺	Er ³⁺ ·Na ⁺	Dy ³⁺ ·Na ⁺	2,5	0,70

Таблиця 2

Структурні параметри флюориту Суцано-Пержанської зони

Номер взірця та його прив'язка	Забарвлення, морфологія	Структурні параметри			
		a , нм	V , нм ³	$L_{сер}$, нм	
<i>Пержанське родовище</i>					
Св. 21с, гл. 1 171,2 м	Безбарвне вкраплення	0,5470	0,16369	89	
Св. 21с, гл. 1 446,5 м		0,5469	0,16361	90	
30F-260, св. 12025, інт. 47–48 м	Фіолетове вкраплення	0,5467	0,16340	295	
126, правий берег р. Уборть, 2 км від с. Перга	Фіолетовий із кварц-флюорито- вого прожилка	0,5467	0,16345	127	
Шахта № 2	30F-122	Жовто-буре вкраплення	0,5467	0,16341	67
	30F-209	Темно-вишневий із тріщини	0,5464	0,16312	569
	30F-211	Синьо-фіолетова кірка по тріщині	0,5467	0,16339	64
	30F-214	Жовтувато-фіоле- тові кристали із тріщини	0,5463	0,16303	979
30F-279, св. 2493, гл. 55,6 м	Гніздо, майже чорний	0,5458	0,16259	191	
<i>Яструбецький рудопрояв</i>					
Св. 23с	5–8 м	Вкраплення, бірюзово- фіолетовий різних відтінків	0,5469	0,16360	329
	50,5–53,6 м		0,5466	0,16335	113
	111–113 м		0,5467	0,16342	112
	183–185 м		0,54661	0,16331	134
	299–300 м		0,5468	0,16346	197
Св. 3113, інт. 824,8–825,8 м		0,5467	0,16340	158	
30F-252	Безбарвний мономінеральний прожилок	0,5471	0,1637	130	
30F-253	Гніздо, зелений	0,5466	0,1633	160	
<i>Еталонні дані</i>					
Флюорит CaF ₂	Картка № 35-0816	0,5463	0,16303	Еталон	
Ітрієвмісний флюорит (Ca,Y)F ₂	Картка № 31-0293	0,5500	0,16637		

Виявлено, що в спектрах взірців з високою концентрацією вакуольної води (у флюориті з пержанських гранітів з голубим кварцом (див. рис. 3, а, 5) або з гентгельвіновмісних метасоматитів (див. рис. 3, б, 1, 3)), смуга валентних коливань $\sim 3400\text{см}^{-1}$ накладена на смугу структурної води 3265см^{-1} (маскує її). Однак порівняння ІЧ-спектрів різних зон таких кристалів, у яких фіксують і слабкі смуги

структурно зв'язаної води в ділянці $\sim 1\ 735\text{--}1\ 740\ \text{cm}^{-1}$ $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ (див. рис. 3, а, 3, 4; рис. 4, а, 3-І, ІІ), засвідчує наявність у цих взірцях обох типів води.

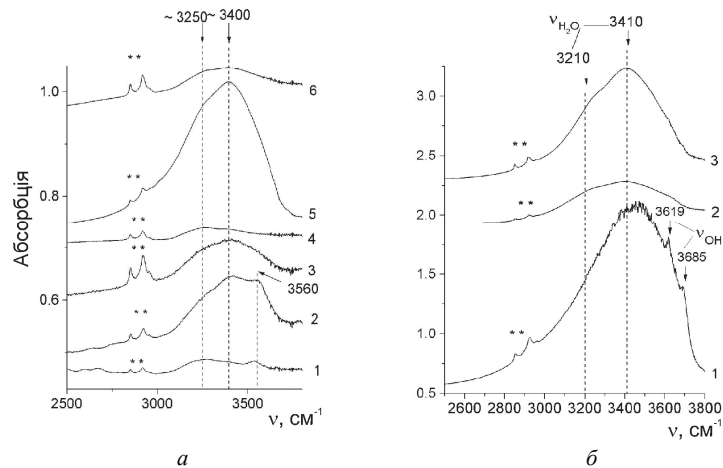


Рис. 3. ІЧ-спектри флюориту Пержанського родовища у спектральному діапазоні $2\ 500\text{--}3\ 800\ \text{cm}^{-1}$:

а – пержанські граніти, св. 21с: 1 – гл. 8 м; 2 – гл. 1 200 м; 3, 4 – гл. 1 446,5 м (різні ділянки одного зерна); 5 – пержанський граніт з голубим кварцом; 6 – граніт-порфір; б – метасоматити: 1 – вкраплення в альбіт-мікроклін-пертитовому метасоматиті; 2 – із гнізд у гентгельвіновмісному метасоматиті; 3 – із прожилків у гентгельвіновмісному метасоматиті.

Кристали флюориту з егірин-рибекітових парагенезисів пержанських гранітів і сіенітів (див. рис. 1, а, 1 та б, 1) за співвідношенням інтенсивності смуг і ліній ОАЦ практично ідентичні. Типоморфну асоціацію ОАЦ у них формують високі концентрації $\text{Er}^{3+}\cdot\text{Na}^+$, $\text{Dy}^{3+}\cdot\text{Na}^+$, $\text{Dy}^{3+}\cdot\text{F}_i^-$ та Ce^{3+} і Sm^{3+} ; $\text{TR}^{3+}_{\text{Y}}/\text{TR}^{3+}_{\text{Ce}} = 1,5\text{--}2,5$. Зазначимо, що саме такі кристали флюориту, електронейтральність кристалічної структури яких за гетеровалентного ізоморфізму досягається входженням катіонів Na^+ на місце Ca^{2+} , є мінералами-індикаторами формаційної належності до рідкіснометалевих лужних порід, а центри $\text{Er}^{3+}\cdot\text{Na}^+$ і $\text{Dy}^{3+}\cdot\text{Na}^+$ – мінералогіко-спектроскопічними критеріями їхньої рудоносності. Це підтверджують одержані нами аналогічні РЛ-характеристики флюориту з егірин-рибекіт-арфведсоніт-анітових сіенітів Катугінського Nb-Ta-Zr-REE родовища (Росія) – одного з найбільших за запасами Nb, Ta, Zr і TR_{Y} об'єктів у світі [5, 12].

У флюориті з лейкократових сіенітів верхньої та головної розшарованих серій Яструбецького рудопрояву (див. рис. 1, б, 2), порівняно з описаним вище, зафіксовано помітне зменшення концентрації Sm^{3+} та відсутність Ce^{3+} . За цими параметрами до нього близький флюорит із граніт-порфірів – жильних утворень у пержанських гранітах (див. рис. 1, а, 3). У мінералі з лейкократових сіенітів і граніт-порфірів значення параметра $\text{TR}^{3+}_{\text{Y}}/\text{TR}^{3+}_{\text{Ce}}$ змінюється від 2,6 до 3,6.

У спектрах РЛ кристалів вкрапленого флюориту з метасоматитів (гентгельвіновмісних сидерофіліт-альбіт-мікроклін-пертитових і альбіт-мікроклін-пертитових) лінії центрів Er^{3+} і Dy^{3+} з компенсацією надлишкового заряду йонами Na^+ мають незначну інтенсивність, а в спектрах взірців, відібраних у тріщинах, їх подекуди зовсім нема (див. рис. 1, а, 4, 5).

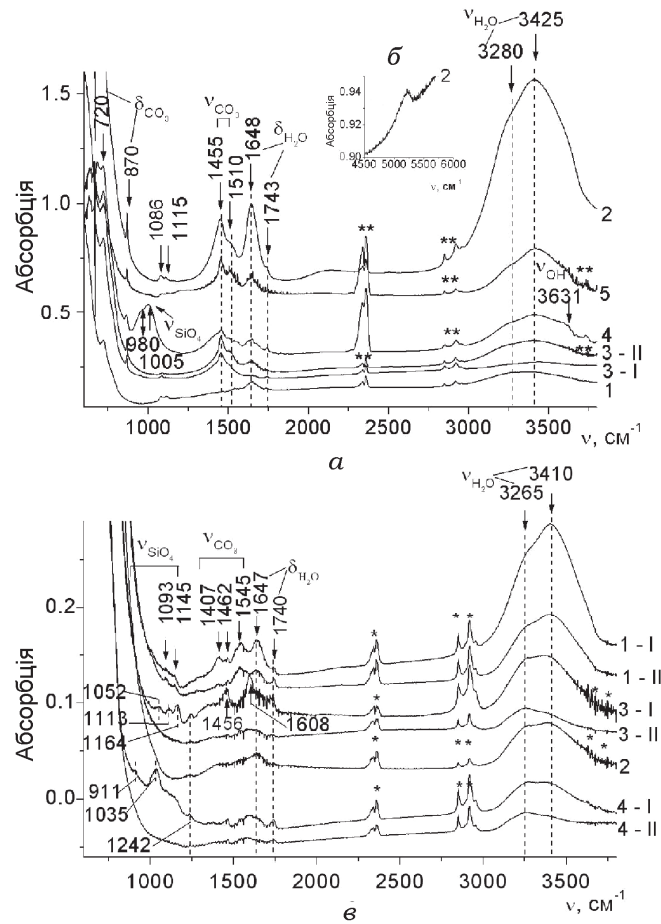


Рис. 4. ІЧ-спектри флюориту Яструбецького рудопрояву:

a і *б* – діапазон 600–3 800 cm^{-1} ; *б* – ближня ІЧ-ділянка, діапазон 4 500–6 000 cm^{-1} ; *a*, *б* – сієніти зі св. 23с: 1 – інт. 1 494–1 494,6 м; 2 – 1 302,5–1 302,8 м; 3 – 363,4–363,9 м; 4 – 183,0–185,5 м; 5 – 50,5–53,6 м; *в*: 1 – гніздо в тектонічній брекчії по сієніту; 2–4 – гнізда у відслонених кварцових брилах; I, II – різні зони одного кристала; ** – паразитне поглинання.

Обмежене входження йонів натрію в структуру флюориту зумовлено, вірогідно, зниженням активності натрію в мінералоутворювальному середовищі на завершальних стадіях формування родовища за умов значного зниження температури. Однак для флюориту з метасоматитів і значної частини його взірців із гнізд та прожилків у них (див. рис. 1, *a*, 4, 5), як і для кристалів з егірин-рибекітових парагенезисів пержанських гранітів (див. рис. 1, *a*, 1), характерні також центри Ce^{3+} та Sm^{3+} .

У спектрах РЛ флюориту з пержанських гранітів (див. рис. 1, *a*, 1) і сієнітів (див. рис. 1, *б*, 1, 2) інтенсивність лінії $\text{Dy}^{3+}\cdot\text{OH}^-$ (573 нм) фіксують на межі чутливості приладу, натомість вона досить помітна в спектрах кристалів із граніт-порфірів (див. рис. 1, *a*, 3). А у флюориті із гнізд у кварцових брилах (відсло-

нення кислотних кварцових грейзенів у Яструбецькому масиві) вона взагалі домінує, що цілком змінює конфігурацію спектрів (див. рис. 1, б, 3). Це комплементується з наявністю в ІЧ-спектрах цих кристалів чітких смуг поглинання валентних (смуга з 265–3 280 см⁻¹) і деформаційних (~1 740 см⁻¹) коливань структурно зв'язаної води (див. рис. 4, в, 2–4), концентрація якої, зазвичай, достатньо висока, інколи навіть перевищує концентрацію вакуольної води. Натомість, про високий вміст молекулярної вакуольної води, яку зафіксовано (див. рис. 4, а) у взірцях флюориту з сієнітів (центральна частина масиву, kern св. 23с), свідчать інтенсивні смуги з частотою 3 425 см⁻¹ і плечем 3 280 см⁻¹ (ν_{H2O}) та слабші з частотою 1 648 см⁻¹ (δ_{H2O}).

Аналіз спектрів РЛ флюориту виявив зворотну кореляцію між інтенсивністю $Dy^{3+}\cdot F_i^-$ і $Dy^{3+}\cdot OH^-$, яка чітко виявлена на Пержанському родовищі у вкрапленому флюориті з пержанських гранітів і гентгельвіновмісних метасоматитів та вкрапленому і гніздово-жильному флюориті в граніт-порфірах, а на Яструбецькому рудопрояві – у мінералі, вкрапленому в сієнітах, та із гнізд у кварцових брилах. Значення параметра $Dy^{3+}\cdot F_i^-/Dy^{3+}\cdot OH^-$ у флюориті змінюється від $\gg 1$ до ≤ 1 , що свідчить про еволюційну зміну водного режиму флюїдів у процесі його кристалізації. Для мінералу ж із тріщин у гентгельвіновмісних метасоматитах значення цього параметра > 1 . Вірогідно, найпізніший, тріщинно-жильний морфологічний тип флюоритової мінералізації, значно поширений у Пержанському родовищі, формувався за умов підвищеної активності фтору і більш низькотемпературного режиму флюїдно-гідротермальної системи.

За наближеною оцінкою вмісту вакуольної і структурно зв'язаної води, зробленою на підставі порівняння інтегральної інтенсивності валентних коливань відповідних смуг поглинання в ІЧ-спектрах, максимальний сумарний вміст обох типів води виявлено у флюориті з вкраплень, гнізд і прожилків у гентгельвіновмісних метасоматитах Пержанського родовища (див. рис. 3, б). У п'ять–десять і більше разів нижчою є концентрація води у флюориті з егірін-рибекітових пержанських гранітів (див. рис. 3, а) і яструбецьких сієнітів (див. рис. 4, а, в).

Тенденція до нагромадження Mn у флюориті пізніх генерацій притаманна обом досліджуваним рідкіснометалевим об'єктам. Особливо чітко вона виявлена у кристалах із тріщин у метасоматитах Пержанського родовища (див. рис. 1, а, б) та кварцових брил і грейзенів Яструбецького рудопрояву (див. рис. 1, б, 4, 5). Примітно, що між концентрацією Mn^{2+} (480 нм) і центрів на власних дефектах структури (V_k -центрів та M -центрів ($2V_F^-$)) є пряма кореляція (див. рис. 1, а, б і 1, б, 4, 5), у цьому разі зменшується сумарна концентрація ОАЦ на рідкісноземельних іонах.

Яскраво-зелене випромінювання йонів U^{6+} у прожарених кристалах флюориту може бути суцільним, крапчастим або зональним (розподілене в окремих зонах). Це, на наш погляд, засвідчує накладений характер ізоморфного входу урану в структуру флюориту, що підтверджене нерівномірним розподілом урановмісного флюориту в геологічних розрізах свердловин 21с (1 500 м) і 23с (1 500 м), у відвалах метасоматитів шахти № 2 та цілковитою його відсутністю в сієнітах (kern св. 3113, гл. 1 500 м). У пержанських гранітах св. 21с найбільшу концентрацію U^{6+} у флюориті зафіксовано на глибині 8 м і 1 341,3–1 505,4 м, а в сієнітах св. 23с – в інтервалі 111–300 м, дещо меншу – в інтервалах

50–183 та 363,0–375,6 м. За даними ICP-MS для флюориту Пержанського родовища, які є в нашому розпорядженні, вміст урану в окремих взірцях із граніт-порфірів становить 3,5 частини на мільйон, із пержанських гранітів – 22,3, із тріщин гідротермального виповнення в метасоматитах – 112–208 частин на мільйон. Транспортування урану, імовірно, пов'язане з висхідними глибинними фтор-карбонатними флюїдами в зонах тектонічної тріщинуватості. Наслідком дії таких флюїдів може бути, по-перше, заміщення колумбіту U-пірохлором в інтенсивно альбітізованих і окварцьованих егіринових пержанських гранітах, що зафіксовано у св. 21с на гл. 1 172, 2 м [2], по-друге, – формування глобул кальциту на поверхні урановмісних кристалів флюориту, що відбувалося за різної температури.

Збільшення параметра елементарної комірки a кристалів флюориту прямо корелює з умістом домішкових іонів, а значення ділянки когерентного розсіяння L – з кристалічністю; це визначене ступенем гідратації та особливостями гетеро-валентного ізоморфізму, у тім числі урану.

На потрійній діаграмі (рис. 5, *a*) у координатах співвідношення концентрації $Dy^{3+} \cdot F_i^- - Dy^{3+} \cdot OH^- - Er^{3+} \cdot Na^+$ фігуративні точки взірців флюориту пізніх генерацій Пержанського родовища зміщені в напрямі зростання концентрації $Dy^{3+} \cdot F_i^-$, а Яструбецького рудопрояву – у бік $Dy^{3+} \cdot OH^-$ (див. рис. 5, *б*).

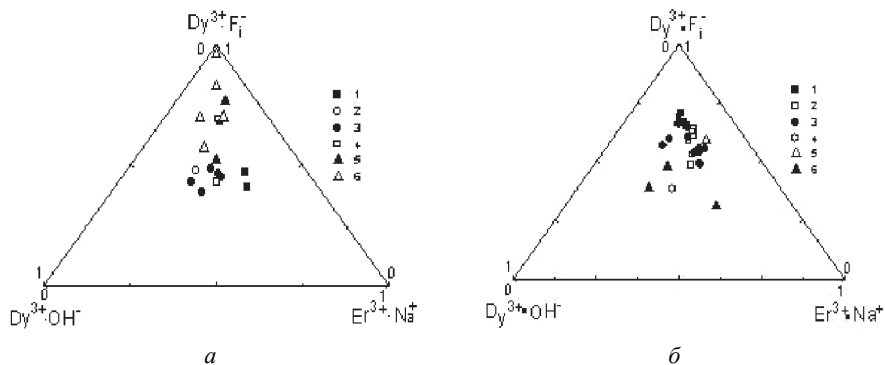


Рис. 5. Співвідношення концентрації центрів РЛ – $Dy^{3+} \cdot F_i^-$, $Dy^{3+} \cdot OH^-$ та $Er^{3+} \cdot Na^+$ – у флюориті Суцано-Пержанської зони:

a – флюорит Пержанського родовища: 1 – вкраплення в пержанських гранітах; 2 – із тріщини в пержанському граніті з голубим кварцом; 3 – із прожилка в граніт-порфірі; 4 – вкраплення в гентгельвіновмісних метасоматитах; 5 – із гнізд у метасоматитах; 6 – із прожилків у метасоматитах; *б* – флюорит Яструбецького рудопрояву: 1 – із лейкократових сієнітів верхньої розшарованої серії; 2 – із рибекіт-егіринових сієнітів центрального ядра (за [8]); 3 – із лейкократових сієнітів головної розшарованої серії; 4 – із пегматоїдного сієніту, св. 510, гл. 23 м; 5 – із гнізда в біотитовому грейзені, св. 23с, гл. 10 м; 6 – із гнізд і прожилків у відслонених кварцових брилах.

Це свідчить про різні співвідношення структурної води і фтору в кристалічній структурі мінералу та про особливості складу легких компонентів флюїдів під час його кристалізації. Варіації значення параметра $Dy^{3+} \cdot F_i^- / Dy^{3+} \cdot OH^-$ відображають еволюційну послідовність кристалізації флюориту; їх можна використовувати як структурний зонд зміни водного режиму флюїдів кожного з об'єктів під час їхнього формування. Ще раз зазначимо, що, за результатами ІЧ-

спектроскопічних досліджень, вміст вакуольної води включень у флюориті з гентгельвіновмісних метасоматитів Пержанського родовища значно вищий, ніж у мінералі Яструбецького рудопрояву. Вкраплений флюорит в егірин-рибекітових сієнітах центрального ядра цього рудопрояву – це найбільш ранній продукт магматичної кристалізації фторовмісного розплаву, який відокремився від силікатного внаслідок ліквідаційних процесів [5]. Флюорит із гнізд у кварцових брилах (кварцовий грейзен) Яструбецького масиву утворився наприкінці кристалізаційної диференціації на найбільш кислотній її стадії; на нашу думку, він не зазнав автотасоматичної переробки, на відміну від флюориту з сієнітів.

Варіації співвідношень концентрації ОАЦ у флюориті Пержанського родовища, зокрема, параметрів $\sum TR^{3+}_Y / \sum TR^{3+}_{Ce}$, $Du^{3+} \cdot F_i^- / Du^{3+} \cdot OH^-$ та $\sum_{ломш} / \sum_{деф}$, відображають характерні особливості магматичних і післямагматичних процесів його кристалізації, а саме – тривалість і багатостадійність.

Отже, виявлені варіації кристалохімічних особливостей флюориту з порід двох різних магматичних систем у межах Суцано-Пержанської тектонічної зони свідчать про неоднорідність складу рідкісних і легких компонентів їхніх материнських джерел та багатостадійність умов кристалізації цього мінералу, що для Пержанського берилієвого родовища пов'язано з інфільтраційними метасоматичними процесами, а для Яструбецького цирконій-рідкісноземельно-ітрієвого рудопрояву – з процесами кристалізаційної диференціації глибинної магми.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Безпалько Н. А. Петрологія і акцесорні мінерали гранітів та метасоматитів Північної Волині / Н. А. Безпалько. – К. : Наук. думка, 1970. – 164 с.
2. Бучинская К. М. Тантал-ниобиевая минерализация Пержанского рудного узла (Украинский щит) / К. М. Бучинская, С. В. Нечаев // Минерал. журн. – 1994. – Т. 16, № 1. – С. 15–29.
3. Галецький Л. С. Геолого-геохімічні умови формування Пержанського родовища гентгельвіну / Л. С. Галецький, Л. С. Романюк // Зап. Укр. мінерал. т-ва. – 2011. – Т. 8. – С. 41–44.
4. Гинзбург А. И. Минералы-индикаторы оруденения / А. И. Гинзбург // Междунар. геол. конгр. 24 сессия. – М. : Наука, 1980. – С. 176–182.
5. Два генетичні типи флюориту в породах з рідкіснометальною мінералізацією / Т. М. Лупашко, К. О. Ільченко, Г. О. Кульчицька, Т. М. Шурига // Геохімія та рудоутворення. – 2009. – № 27. – С. 77–80.
6. Красильщикова О. А. Окраска и люминесценция природного флюорита / О. А. Красильщикова, А. Н. Таращан, А. Н. Платонов. – Киев : Наук. думка, 1986. – 224 с.
7. Кривдик С. Г. Петрологія щелочных пород Украинского щита / С. Г. Кривдик, В. И. Ткачук. – Киев : Наук. думка, 1990. – 408 с.
8. Кривдик С. Г. Новые данные об амфиболах сиенитов Ястребецкого массива (Украинский щит) / С. Г. Кривдик, С. В. Нечаев, В. И. Ткачук // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1985. – № 10. – С. 16–19.

9. Лукс Р. К. Кислородные центры в системах $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}$ и $\text{SrCaF}_2:\text{Dy}^{3+}$ / Р. К. Лукс, Л. Д. Ливанова, А. Л. Столов // Физика твердого тела. – 1969. – Т. 11, вып. 8. – С. 2241–2247.
10. Лукс Р. К. Оптические спектры монокристалла CaF_2 , активированного Dy^{3+} / Р. К. Лукс, И. Г. Сайткулов, А. Л. Столов // Физика твердого тела. – 1969. – Т. 11, вып. 2. – С. 261–264.
11. Металиди С. В. Суцано-Пержанская зона / С. В. Металиди, С. В. Нечаев. – Киев : Наук. думка, 1983. – 136 с.
12. Распределения спектроскопически активных центров во флюорите редкометалльных месторождений как отражение эволюции процессов рудообразования / Т. Н. Лупашко, Т. Н. Шурига, В. И. Силаев [и др.] // Минерал. журн. – 2007. – Т. 29, № 3. – С. 82–92.
13. Смолянський П. Л. Ромбічні центри $\text{Er}^{3+}\cdot\text{Na}^+$ в кристалах флюорита / П. Л. Смолянський // Зап. Всесоюз. мінерал. об-ва. – 1975. – № 1. – С. 74–79.
14. Смолянський П. Л. Принципи типизації і інтерпретації спектрів рентгенолюмінесценції природного флюорита / П. Л. Смолянський // Зап. Всерос. мінерал. об-ва. – 2002. – № 3. – С. 97–105.
15. Таращан А. Н. Люмінесценція мінералів / А. Н. Таращан. – Киев : Наук. думка, 1978. – 296 с.
16. Юхневич Г. В. Інфракрасна спектроскопія води / Г. В. Юхневич. – М. : Наука, 1972. – 208 с.

*Стаття: надійшла до редакції 01.07.2016
прийнята до друку 05.09.2016*

**FLUORITE FROM RARE-METAL DEPOSITS
OF SUSHCHANO-PERZHANSKA TECTONIC ZONE
(UKRAINIAN SHIELD): CRYSTAL CHEMISTRY
AND GENETIC FEATURES**

T. Lupashko, K. Ilchenko, O. Grechanovska

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

Fluorite from two rare-metal objects of Sushchano-Perzhanska tectonic zone (Volyn block, Ukrainian shield) has been investigated: from Perzhanske Be deposit (genthelvite, phenacite) and Yastrubetskyi Zr-REE-Y ore occurrence (zircon, britholite, orthite etc.). The nature and, if necessary, annealed (1173 K, 20 min) crystals were studied by means of X-ray luminescence (RL) and photoluminescence (PhL), IR-spectroscopy and X-ray analysis.

Fluorite of different colour and morphological features has been sampled from perzhanski granites (including those with blue quartz) and granite-porphyrries, genthelvite-bearing siderofilite-albite-microcline-perthite and albite-microcline-perthite metasoma-

tites and greisens (Perzhanske deposit) and from leucocratic syenites (with ferroedenite hornblende and biotite) of the upper layered series and meso-, leucocratic syenites (amphibole-biotitic and biotitic) of the main layered series, aegirine-riebeckite syenites of the central core of the Yastrubetskyi massif and also from exposed quartz blocks in the south-eastern part of the Yastrubetskyi ore occurrence.

Fluorite crystals from Perha syenites and aegirine-riebeckite varieties of granites are almost identical to each other by the bands and lines of different optically active centres ratio intensity of in RL-spectra. The high concentration of $\text{Er}^{3+}\cdot\text{Na}^+$, $\text{Dy}^{3+}\cdot\text{Na}^+$, $\text{Dy}^{3+}\cdot\text{F}_i^-$, Ce^{3+} and Sm^{3+} -centres are typomorphic for them, as like as for fluorites from aegirine-arfvedsonite-annite syenites of Nb-Ta-Zr-REE Katuginske deposit (Russia). The ratio $\text{TR}^{3+}_Y/\text{TR}^{3+}_{\text{Ce}}$ is 1.5–2.5. Fluorites from granite-porphyrries and leucocratic syenites of the Yastrubetskyi massif are also similar to each other. They are characterized by less concentration of Sm^{3+} and lack of Ce^{3+} ; $\text{TR}^{3+}_Y/\text{TR}^{3+}_{\text{Ce}} = 2.6\text{--}3.6$.

Intensity of $\text{Dy}^{3+}\cdot\text{OH}^-$ line (573 nm) in RL-spectra of fluorite from Perha granites and syenites is very weak. But it is more intensive in spectra of crystals from granite-porphyrries. Its dominating intensity totally changes the spectra configuration of fluorite from veinlets in quartz blocks. In IR-spectra of this fluorite, the clear bands of stretching (3 265–3 280 cm^{-1}) and banding ($\sim 1\,740\text{ cm}^{-1}$) vibrations of structurally bounded water are observed.

Tendency to accumulate Mn in the fluorite of late generations is inherent to both rare-metal objects. Decrease of the total impurity centres concentration (parameter $\Sigma_{\text{imp.}}:\Sigma_{\text{def}}$) and increase of TR^{3+}_Y -ions content are also observed.

Lines of U^{6+} -ions in spectra of some annealed (1173 K, 20 min.) crystals in PhL-spectra were observed. Bright green radiation of ions U^{6+} in crystals can be continuous, distributed by zones or have dotted character. This indicates the superimposed character of uranium isomorphic entrance to the fluorite structure.

The red gleam of visually dark purple crystals and high concentration of M-centres ($2V_F^-$) are the peculiarities of U-bearing fluorite. Transportation (migration) of uranium perhaps is due to some late rising deep fluor-carbonate fluids in zones of tectonic fracturing. Increasing of a unit cell parameter directly correlates with the impurity ion content and low values of the coherent scattering area L – with crystallinity. They are defined by the hydration degree and by the isomorphic features of impurity elements including uranium.

The revealed variations in fluorite crystal chemistry features from the deposits of two different magmatic systems within Sushchano-Perzhanska tectonic zone indicates heterogeneity of rare and volatile components of their maternal sources and is the evidence of the many stages of this mineral crystallization conditions. For Perzhanske Be deposit they are connected with the processes of infiltration metasomatism and for Yastrubetskyi Zr-REE-Y ore occurrence – with crystal differentiation of deep magma.

Key words: fluorite, crystal chemistry, X-ray-luminescence, photoluminescence, infrared spectra, optical active centres, rare metal mineralization, metasomatism, Sushchano-Perzhanska tectonic zone, Ukrainian shield.

УДК 549.643:552.331(477.63)

АМФІБОЛИ З МАЛІНЬЇТІВ ПОКРОВО-КИРИЇВСЬКОГО МАСИВУ (ПРИАЗОВ'Я, УКРАЇНА)

С. Кривдік, В. Гаценко, Є. Луньов

*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
імені М. П. Семененка НАН України,
просп. акад. Палладіна, 34, 03680 м. Київ-142, Україна
E-mail: kryvdik@ukr.net; vera.gatsenko@ukr.net; lunev_00@ukr.net*

У маліньїтах Покрово-Кириївського масиву (Приазов'я, Україна) амфіболи наявні як окремі великі зерна з численними пойкилітовими вклученнями нефеліну, у складі суттєво флогопітових ксенолітів, як мікрровклучення в Sr-апатиті й амфіболи, що заміщують піроксени. За хімічним складом усі вони належать до Ca-Na-різновидів серії рихтерит–рибекіт–арфведсоніт. Порівняно з подібними Ca-Na-амфіболами з інших порід України (фенітів, кімберлітів, лампроїтоподібних утворень, маридів), вони мають підвищений вміст K_2O (до 4,0 мас. %). Такі амфіболи в породах Українського щита виявлено вперше. Вони асоціюють з низькоглиноземистими слюдами флогопіт-анітової серії, Ca-Na-піроксенами, нефеліном, содалітом, титанітом, гетценітом. Амфіболи маліньїтів Покрово-Кириївського масиву найбільше подібні до амфіболів деяких лужних порід Хібінського масиву (Кольський півострів).

Ключові слова: Ca-Na-амфіболи, серія рихтерит–рибекіт–арфведсоніт, маліньїт, Покрово-Кириївський масив, Український щит.

Покрово-Кириївський масив розташований у зоні зчленування Приазовського мегаблока Українського щита (УЩ) зі структурою Складчастого Донбасу. Цей масив поліфазовий, складений з декількох менших інтрузій (масивів) – піроксенітів, габро, маліньїтів, нефелінових сіенітів (ювітів), а також сублужних базальтоїдів та їхніх дайкових аналогів. Маліньїти масиву вперше описав І. Царовський 1961 р. [16], їх схарактеризовано в пізніших монографіях [1, 8] та дисертаційній праці М. Бутурлінова [2], а мінерали нефелінових сіенітів – у декількох статтях [3 та ін.].

Проте хімічний склад мінералів з маліньїтів не визначено, що зумовлено їхніми складними зрощеннями, наявністю в них численних вклучень і, як наслідок, неможливістю виділення мономінеральних фракцій для хімічного аналізу. Амфіболи з маліньїтів називали лужними [16] або гастингситами [8].

Ми досліджували мінералогічні особливості й хімічний склад мінералів із маліньїтів Покрово-Кириївського масиву. Перші мікрозондові аналізи мінералів із цих порід наведено в нашій праці [13]. Нижче схарактеризовано результати останніх детальних мінералогічних та хімічних досліджень амфіболів з маліньїтів Покрово-Кириївського масиву.

Морфологію зерен і структурні взаємовідношення амфіболів з іншими мінералами вивчали в шліфах з використанням оптичного поляризаційного мікроскопа ECLIPSE LV100POL (Nikon).

За допомогою растрового електронного мікроскопа JSM-6700F, обладнаного енергодисперсійною системою для мікроаналізу JED-2300 ("JEOL", Японія), досліджено малінькіт і ксеноліт у ньому (взірець 13/8-9), аналітик О. Вишневський (нормування на 100 %).

Мікрозондові аналізи амфіболів також виконано в Інституті геології і мінералогії імені В. С. Соболева СВ РАН (м. Новосибірськ) за допомогою сканувального електронного мікроскопа MIRA 3 LMU (Tescan Ltd), оснащеного системою мікроаналізу INCA Energy 450 XMax-80 (Oxford Instruments Ltd), аналітик В. Шаригін. Отримано зображення в зворотньо-розсіяних електронах (BSE) і карти розподілу елементів для мінеральних асоціацій, а також виконано кількісний аналіз мінералів. Умови аналізу з використанням енергодисперсійного спектрометра (EDS-метод) такі: прискорювальна напруга – 20 кВ, струм електронного пучка – 1,5 нА, час набору спектрів – 20 с. Як порівняльні взірці для більшості елементів використовували прості хімічні сполуки й метали: SiO₂ (Si, O), Al₂O₃ (Al), діопсид (Mg, Ca), альбіт (Na), ортоклаз (K), Са₂Р₂О₇ (P), ВаF₂ (Ba, F), пірит (S), CsRe₂Cl₆ (Cs, Cl), Ti, Fe, Mn, Zn та ін. Для кількісної оптимізації (нормування на струм зонда та калібрування спектрометра за енергією) застосовували металевий Co. Проаналізовано взірець малінькіту 86-5-2.

Морфологічні особливості амфіболів та їхні структурні взаємовідношення з іншими мінералами. Досліджувані амфіболи в малінькітах є пізньомагматичними або вторинними мінералами. Їхній вміст у породі загалом не перевищує 2–5 %, розсіяні вони достатньо нерівномірно. Виявлено чотири головні форми виділення амфіболів. Найчастіше це порівняно великі (до 0,5–1,0, іноді до 2–4 мм) зерна з численними дрібними пойкилітовими включеннями нефеліну, клінопіроксену й титаномagnetиту (рис. 1, а). Наявні також дрібніші зерна, які замістили центральну (ядерну) частину виділень клінопіроксену (див. рис. 1, б). Трапляються випадки заміщення клінопіроксенів більш лужного складу – оболонки фенокристів та мікролітів основної маси. Під час спеціальних досліджень зафіксовано мікроскопічні включення амфіболу в Sr-фторapatиті. Очевидно, у цьому разі амфібол захоплено як дрібне твердофазове включення (позаяк амфібол не може реакційно заміщувати фосфати).

Як окрему форму можна трактувати виділення майже безбарвного амфіболу в ксеноліті. Ксеноліт у малінькіті складений головню з дрібнолускуватого флогопіту (тетраферифлогопіту), у масі якого амфібол в асоціації з титаномagnetитом міститься у вигляді сегрегацій дрібних зерен (див. рис. 1, в). Імовірно, він заміщував первинні безглиноземисті мінерали (піроксен, олівін).

Також наявний амфібол яскравого сіро-блакитного кольору, яким складена реакційна облямівка на межі ксеноліту й малінькіту (див. рис. 1, г).

Амфібол, розсіяний в основній масі породи, що складена з калішпату, нефеліну й піроксену, відрізняється від амфіболу з ксеноліту за досить контрастним забарвленням та хімічним складом. Порівняно з майже безбарвним амфіболом з ксеноліту розсіяні в малінькіті зерна мають досить чітке сірувато-синювате забарвлення; у розрізах з двома системами спайності мінерал стає темнішим, ясно-

коричневим. Двозаломлення амфіболу низьке, частіше сіре першого порядку, загасання косе за видовженням кристалів. За цими характеристиками досліджуваний амфібол відрізняється від типових лужних різновидів – рибекіту й арфведсоніту.

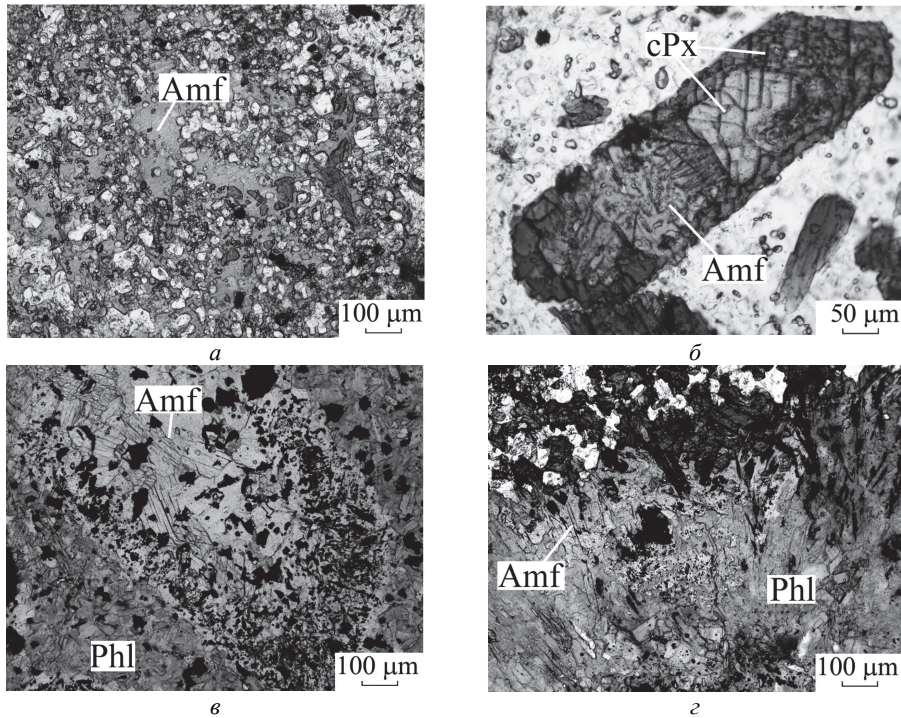


Рис. 1. Форми виділення амфіболу в маліньїті (*a*, *б*) та флогопітовому ксеноліті (*в*, *з*):

a – велетенське зерно амфіболу (Amf) в основній масі маліньїту з рясними включеннями нефеліну та поодинокими клінопіроксену й магнетиту; *б* – амфібол замістив ядро клінопіроксену (Cpx); *в* – скупчення дрібнозернистого амфіболу, що асоціює з титаномagnetитом, у центральній частині флогопітового (Phl) ксеноліту; *з* – реакційний амфібол на контакті ксеноліту і маліньїту.

Хімічні особливості амфіболів з маліньїтів. Усі проаналізовані амфіболи належать до Ca-Na-групи з низьким вмістом алюмінію. Амфібол центральної частини ксеноліту, згідно з загальноприйнятою класифікацією [19], є типовим рихтеритом (табл. 1), а окремі розсіяні сіро-синюваті зерна з пойкилітовими включеннями нефеліну, а також дрібні включення в піроксені та Sr-фторапатиті належать до проміжних різновидів серії рихтерит–рибекіт–арфведсоніт (табл. 2), проте на відповідній діаграмі (рис. 2) фігуративні точки їхнього складу розташовані в полі рихтериту й на межі з магнезіокатофоритом і ферорихтеритом. Декілька зерен потрапило в поле магнезіокатофориту, а одне – у поле ферорихтериту (див. рис. 2). Власне лужних безкальцієвих амфіболів у маліньїтах не виявлено.

Таблиця 1

Хімічний склад амфіболів з маліньїту та ксеноліту в ньому
за даними мікрозондового аналізу (взірець 13/8-9),
масова частка у відсотках

Компоненти	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	56,61	57,06	56,95	56,65	55,49	53,64	54,44	54,41	53,76
TiO ₂	0,45	0,11	0,36	0,54	0,51	0,49	0,83	0,69	0,98
Al ₂ O ₃	0,08	0,03	0,12	0,28	0,81	0,93	1,01	0,96	1,48
Cr ₂ O ₃	0,05	0,02	0,05	0	0,01	0,05	0,01	0,02	0
FeO	2,52	5,69	1,99	4,25	14,37	15,65	14,59	15,76	15,83
MnO	0,07	0,29	0,18	0,23	0,69	1,03	1,07	1,09	1,08
MgO	24,12	20,77	24,14	22,61	13,31	12,64	13,26	12,03	11,79
CaO	6,97	6,81	6,92	6,88	4,05	4,38	3,86	4,11	5,03
Na ₂ O	6,62	6,41	6,41	5,87	6,95	7,26	7,26	7,30	6,91
K ₂ O	2,51	2,81	2,88	2,68	3,81	3,93	3,66	3,63	3,14
Сума	100,00	100,00	100,00	99,99	100,00	100,00	99,99	100,00	100,00
Кількість катіонів у розрахунку на 13 (Si+Ti+Al+Fe+Mn+Mg)									
Si	7,73	7,92	7,78	7,77	8,02	7,87	7,91	7,95	7,85
Ti	0,05	0,01	0,04	0,06	0,06	0,05	0,09	0,08	0,11
Al	0,01	0,00	0,02	0,05	0,14	0,16	0,17	0,17	0,25
Fe	0,29	0,66	0,23	0,49	1,74	1,92	1,77	1,93	1,93
Mn	0,01	0,03	0,02	0,03	0,08	0,13	0,13	0,13	0,13
Mg	4,91	4,30	4,91	4,62	2,87	2,76	2,87	2,62	2,57
Ca	1,02	1,01	1,01	1,01	0,63	0,69	0,60	0,64	0,79
Na	1,75	1,73	1,70	1,56	1,95	2,07	2,05	2,07	1,96
K	0,44	0,50	0,50	0,47	0,70	0,74	0,68	0,68	0,59
f	0,06	0,13	0,04	0,10	0,38	0,41	0,38	0,42	0,43

П р и м і т к и: 1–4 – амфіболи (рихтерит) із ксеноліту в маліньїті; 5–9 – амфіболи, проміжні між рихтеритом і Mg-рибекітом, розсіяні в маліньїті; 5, 6 – ті, що замінили клінопіроксен, 7–9 – окремі зерна в основній масі породи; f = Fe/(Fe+Mg). Аналізи виконано в ІГМР НАНУ (м. Київ) за допомогою растрового електронного мікроскопа JSM-6700F, обладнаного енергодисперсійною системою для мікроналізу JED-2300 (“JEOL”, Японія), аналітик О. Вишневський (нормування на 100 %).

Амфіболи з ксеноліту та основної маси маліньїтів суттєво відрізняються за хімічним складом (рис. 3). Залізистість Fe# перших становить 0,06–0,13, других – 0,35–0,52.

Амфіболам із ксеноліту притаманний високий вміст MgO (20,8–24,1 мас. %), підвищений – CaO (6,8–7,0) та низький – FeO (2,0–5,7 мас. %). В амфіболах із маліньїту ці показники становлять, відповідно, 10,1–14,2, 3,9–5,5 та 13,2–18,5 мас. %. Вміст інших оксидів (TiO₂, Al₂O₃, MnO, Na₂O, K₂O) в амфіболах із маліньїту вищий, ніж із ксеноліту. Також в амфіболах із ксеноліту зафіксовано Cr₂O₃.

Такі особливості хімічного складу амфіболів, як підвищений вміст лугів, мангану, титану, заліза й глинозему (що характерно для лужних порід), успадковані від вмісних порід, тоді як підвищений вміст магнію й кальцію та наявність хрому свідчать про первинний склад вихідних порід ксеноліту – очевидно, ультрабазитів.

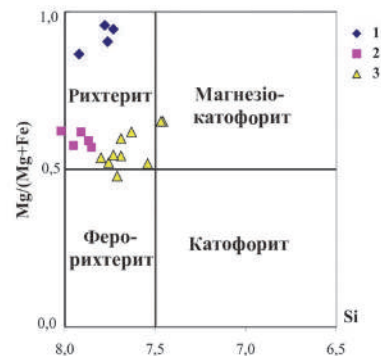
Таблиця 2
 Хімічний склад розсіяних у маліньїті амфіболів, проміжних між рихтеритом і Mg-рибекітом, за даними мікрозондового аналізу (взірець 86-5-2), масова частка у відсотках

Компоненти	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO ₂	50,92	51,43	50,39	50,68	50,18	49,51	51,56	52,11	50,94	51,11
TiO ₂	1,42	1,23	1,29	1,38	1,42	1,17	1,03	0,93	1,03	1,04
Al ₂ O ₃	1,68	1,45	3,06	2,25	2,14	1,57	1,47	1,21	1,51	1,16
FeO	14,82	16,98	13,17	13,38	16,66	18,46	17,51	17,17	15,32	16,54
MnO	1,24	2,14	1,35	1,16	2,25	2,33	2,00	2,04	1,85	2,07
MgO	13,48	11,28	13,88	14,21	11,02	10,09	10,75	11,11	12,74	11,11
CaO	4,84	3,96	5,24	5,45	5,46	4,33	4,24	4,24	4,70	3,86
Na ₂ O	5,96	6,12	6,10	5,56	5,46	5,43	6,04	5,97	5,89	5,72
K ₂ O	2,82	3,30	2,67	2,78	2,71	3,33	3,46	3,45	3,25	4,01
F	3,11	2,50	2,86	3,20	2,24	2,32	2,02	2,29	2,89	2,60
SrO	0	0	0	0,36	0,41	0,30	0	0	0	0,51
Сума	100,29	100,39	100,01	100,05	99,95	98,94*	100,08	100,52	100,12	99,73
Кількість катіонів у розрахунку на 13 (Si+Ti+Al+Fe+Mn+Mg)										
Si	7,56	7,69	7,46	7,46	7,54	7,70	7,76	7,80	7,62	7,73
Ti	0,16	0,14	0,14	0,15	0,16	0,11	0,12	0,10	0,12	0,13
Al	0,29	0,26	0,53	0,57	0,48	0,26	0,26	0,21	0,27	0,19
Fe	1,84	2,12	1,63	1,63	2,19	2,41	2,20	2,15	1,92	2,13
Mn	0,16	0,27	0,17	0,14	0,29	0,33	0,25	0,26	0,23	0,26
Mg	2,99	2,52	3,06	3,05	2,34	2,20	2,41	2,48	2,84	2,57
Ca	0,77	0,63	0,83	0,81	0,73	0,67	0,68	0,68	0,75	0,62
Na	1,72	1,78	1,75	1,63	1,70	1,79	1,76	1,73	1,71	1,75
K	0,53	0,63	0,51	0,50	0,57	0,63	0,66	0,66	0,62	0,69
F	1,46	1,18	1,34	1,50	1,25	0,76	0,96	1,08	1,37	1,13
f	0,38	0,46	0,35	0,35	0,48	0,52	0,48	0,46	0,40	0,45

Примітки: 1–5 – окремі зерна амфіболів в основній масі породи; 6, 9, 10 – амфіболи, які замістили клінопіроксен; 7, 8 – амфіболи включень у Sr-фторопатиті; $f = \text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$; * – у суму також входить ZrO₂ = 0,1 мас. %. Аналізи виконано в Інституті геології і мінералогії імені В. С. Соболева СВ РАН (м. Новосибірськ) за допомогою сканувального електронного мікроскопа MIRA 3 LMU (Tescan Ltd), оснащеного системою мікроаналізу INCA Energy 450 XMax-80 (Oxford Instruments Ltd), аналітик В. Шарігін.

Рис. 2. Положення амфіболів із маліньїтів і ксеноліту на класифікаційній діаграмі натрієво-кальцієвих амфіболів [19].

Тут і нижче амфіболи: 1 – із ксеноліту в маліньїті; 2, 3 – розсіяні в маліньїті: 2 – взірець 13/8-9, 3 – взірець 86-5-2.



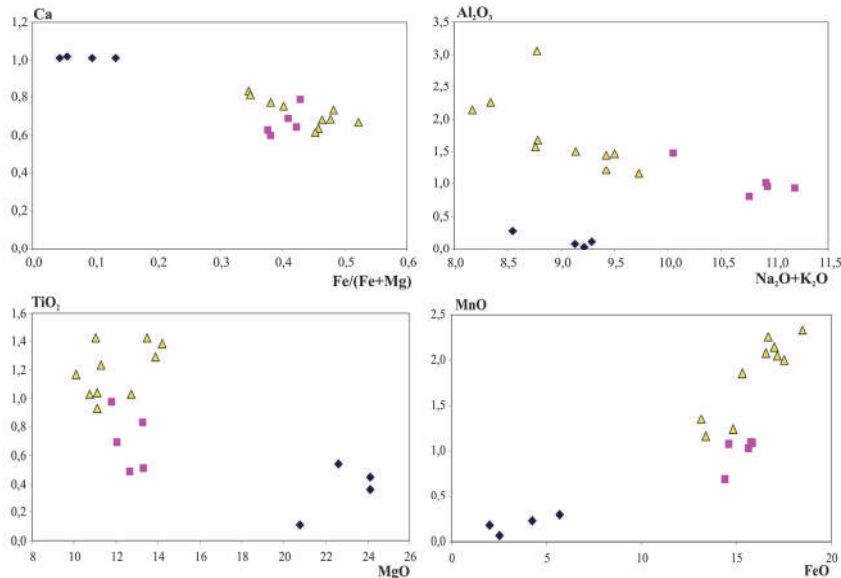


Рис. 3. Особливості хімічного складу амфіболів із маліньїтів і ксеноліту.

Зазначимо, що амфіболи, розсіяні в маліньїті, несуттєво відрізняються за хімічним складом від амфіболів, що замістили клінопіроксени, та амфіболів-включень, хіба що у вторинних амфіболах зафіксовано найвищий вміст K₂O, а в амфіболах включень – дещо вищий вміст FeO.

Однією з найцікавіших особливостей усіх досліджених амфіболів є достатньо високий вміст K₂O: у рихтериті з ксеноліту – 2,5–2,9 мас. %, а в більш залізистих амфіболах, проміжних між рихтеритом і рибекіт-арфведсонітом, із маліньїтів – 2,7–4,0 мас. %. Такі Ca-Na-амфіболи в породах УЩ виявлено вперше. Дещо вищий вміст K₂O – 4,9 мас. % – раніше зафіксували в лужному, однак практично безкальцієвому амфіболі з так званих псевдолейцитових лампроїтів (тингуяїтів) Руської Поляни [4]. Зважаючи на високу калієвість маліньїтів, можна було б очікувати і вищого вмісту K₂O в досліджуваних амфіболах, а також у нефеліні (стисло описаний раніше [10, 13]). Проте, як зазначено вище, ці амфіболи таки мають найвищий вміст K₂O серед Ca-Na-амфіболів із різних порід УЩ.

Крім того, у досліджуваних амфіболах загалом вищий вміст фтору, порівняно зі слюдами з маліньїтів, – 3,3 мас. %.

Відомо, що Ca-Na-амфіболи трапляються в природі значно рідше, ніж кальцієві або лужні, а їхні різновиди, збагачені калієм, кристалізуються тільки в таких рідкісних породах, як лампроїти. До того ж, K-рихтерит з лампроїтів Австралії притаманний надзвичайно високий (як для такого типу амфіболів) вміст TiO₂ – до 6,8 мас. % [6]. Досліджувані нами амфіболи також мають підвищений вміст TiO₂ – до 1,4 мас. %, хоча, звичайно, він набагато нижчий, ніж у типових високотитанистих лампроїтах. Принаймні в Ca-Na-амфіболах з маліньїтів значно вищий вміст титану й калію, ніж, наприклад, у подібних мінералах із кімберлітів Кіровоградського району [17]. Проте амфіболи з ксеноліту в маліньїтах за рів-

нем залізистості (та й за вмістом титану) загалом подібні до амфіболів із кімберлітів; водночас амфіболи, розсіяні в основній масі маліньїту, більш залізисті, містять більше титану й калію. Принагідно зазначимо, що кіровоградські кімберліти дещо подібні до лампроїтів. У досліджуваних амфіболах з маліньїтів значно більше титану, ніж у лужних амфіболах згадуваних псевдолейцитових лампроїтів (тингуяїтів) Руської Поляни. Діопсидові лампроїти відшукали також у Покрово-Кириївському масиві [14], хоча, на нашу думку, переконливих доказів цього нема. У Покрово-Кириївському масиві та в його оточенні виділено епі- або псевдолейцитові вулканіти, які суттєво відрізняються від лампроїтів. Ці породи сильно змінені, а серед фемічних мінералів у них згадують лише егірін [1]. У дещо подібних до кімберлітів або лампроїтів цього масиву дайкових флогопітових пікритах піроксен представлений титанавгітом. До того ж, ці породи мають низький коефіцієнт агпаїтності, що відрізняє їх від типових лампроїтів.

Рихтеритові амфіболи вищої або нижчої залізистості, порівняно з досліджуваними, зафіксовано в породах Чернігівського та Проскурівського масивів (у фенітах, діопсид-флогопітових кумулятах) [5, 10, 11], а також в аподжеспілітових лужних метасоматитах Правобережних магнітних аномалій [15].

Проте досліджувані амфіболи маліньїтів найбільше подібні (або й цілком ідентичні) до однойменних мінералів деяких лужних (агпаїтових) порід Хібінського масиву (Кольський півострів) – нефелінових сієнітів, пегматитів і маліньїтів. Асоціація мінералів нефелін + лужний піроксен + содаліт + гетценіт, а також їхні структурні особливості (пойкілітові включення нефеліну в інших породоутворювальних мінералах) споріднюють маліньїти Покрово-Кириївського масиву з однойменними та іншими лужними породами Хібінського масиву [9, 12].

Зазначимо одну цікаву особливість парагенезису та умов кристалізації Са-На-амфіболів, зокрема рихтериту. Ці амфіболи найчастіше кристалізуються в парагенезисі з низькоглиноземистими слюдами (тетрафлогопітом), як це відбувається в лампроїтах, рідше кімберлітах (наприклад, Кіровоградського району). У діопсид-флогопітових породах з рихтеритом Чернігівського карбонатитового масиву флогопіт також представлений низькоглиноземистим різновидом зі зворотною схемою абсорбції – тетрафлогопітом. Якщо ж рихтерит перебуває в парагенезисі з клінопіроксеном, то цей піроксен має склад діопсиду (у лампроїтах і кімберлітах, маридах) або, рідше, проміжний між діопсидом та егірином (егірін-діопсид, егірін-саліт), як це простежено в фенітах Чернігівського і Проскурівського масивів, а також в аподжеспілітових метасоматитах Правобережного району [15]. Ці умови “витримуються” і в маліньїтах Покрово-Кириївського масиву, де слюди переважно низькоглиноземисті (тетраферифлогопіт–тетраферианіт), у ксеноліті – тетраферифлогопіт зі зворотною схемою абсорбції, а серед піроксенів переважають проміжні Са-На-різновиди серії діопсид–геденбергіт–акміт [13]. Якщо ж Са-амфіболи кристалізуються в парагенезисі з егірином, то це частіше члени рибекіт-арфведсонітової серії, а в Октябрському масиві в одному випадку виявлено Mn-тараміт [7].

Хоча Са-На-амфіболи ніби і не вважають лужними, проте коефіцієнт агпаїтності в них (співвідношення $(Na+K)/Al$) такий же або навіть більший, ніж у рибекіті, не кажучи вже про глаукофан (який звичайно розглядають разом з рибекітом). Рихтерит може кристалізуватися як у типово лужних породах (з лейци-

том і нефеліном), так і в породах підвищеної лужності (сублужних) без фельдшпатоїдів – кімберлітах, діопсид-флогопітових лампроїтах, маридах тощо. Проте рихтеритовмісні породи завжди низькоглиноземисті (співвідношення $(\text{Na} + \text{K})/\text{Al} > 1$), а піроксени в них належать до діопсиду або до різновидів, проміжних між діопсидом та егірином.

Імовірно, що під час кристалізації амфіболів у маліньїтах кристалізація піроксенів сповільнювалася або й припинялася з розривом хімічного складу піроксенів в інтервалі з умістом Na_2O 1,0–3,5 %, що притаманно багатьом лужним породам [18].

Отже, на підставі викладеного можна зробити такі висновки.

У маліньїтах Покрово-Кириївського масиву амфіболи належать до Са-На-групи і представлені рихтеритом (у суттєво флогопітовому ксеноліті) і різновидами, проміжними між рихтеритом та рибекіт-арфведсонітом, які розсіяні в основній масі маліньїтів. Виявлено їхні дрібні включення в піроксенах та мікроскопічні – у Sr-апатиті.

Вивчені Са-На-амфіболи маліньїтів належать до магнезійно-залізистих різновидів (залізистість – 0,35–0,52), амфіболи ксеноліту представлені магнезійним різновидом – рихтеритом (0,04–0,10).

Амфіболам маліньїтів притаманний підвищений вміст K_2O (до 4,0 мас. %), порівняно з подібними амфіболами інших порід УЩ (фенітів, кімберлітів і лампроїтоподібних порід).

Досліджувані Са-На-амфіболи асоціюють з низькоглиноземистими слюдами (тетраферифлогопіт–тетраферианіт) і піроксенами діопсид-геденбергіт-акмітової серії, якими складені мікроліти й оболонки фенокристів, а також із нефеліном, содалітом, титанітом, гетценітом. У маліньїтах є також амфіболи, які замістили піроксени центральної частини (ядра) фенокристів.

Амфіболи маліньїтів Покрово-Кириївського масиву найбільше подібні до амфіболів деяких лужних порід Хібінського масиву – нефелінових сіенітів, пегматитів і маліньїтів.

Автори щиро вдячні провідному науковому співробітнику Інституту геології та мінералогії СВ РАН В. Шаригіну та старшому науковому співробітнику Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М. П. Семененка НАН України О. Вишневському за допомогу в аналітичному дослідженні амфіболів з маліньїтів та ксеноліту.

Роботу виконано за підтримки спільного наукового проекту НАН України і СВ РАН “Лужні метасоматити Приазов’я і Прибайкалля та їхня рудоносність”, договір № 07-06-12.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Базит-гипербазитовый магматизм и минерагения юга Восточно-Европейской платформы / [Ред. В. И. Гоньшакова]. – М. : Недра, 1973. – 296 с.
2. Бутурлинов Н. В. Магматизм грабенообразных прогибов юга Восточно-Европейской платформы в фанерозое : автореф. дис. на соискание уч. степени д-ра геол.-мин. наук / Бутурлинов Никодим Васильевич. – Киев, 1979. – 52 с.

3. Вальтер А. А. О кальциевом ринките из щелочных пород Украины / А. А. Вальтер, Г. К. Еременко, А. М. Стрёмовский // Докл. АН СССР. – 1963. – Т. 150, № 3. – С. 639–641.
4. Гейко Ю. В. Псевдолейцитовые лампроиты Украины / Ю. В. Гейко, М. П. Орлова, В. И. Филоненко // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. – 1991. – Т. 120, № 5. – С. 52–55.
5. Глевасский Е. Б. Докембрийский карбонатитовый комплекс Приазовья / Е. Б. Глевасский, С. Г. Кривдик. – Киев : Наук. думка, 1981. – 227 с.
6. Джейкс А. Кимберлиты и лампроиты Западной Австралии / А. Джейкс, Дж. Люис, К. Смит. – М. : Мир, 1989. – 430 с.
7. Еволюція хімізму фемічних мінералів в Ожтєбрському масиві лужних порід (Приазов'я, Україна) / С. Г. Кривдік, В. В. Шаригін, Ю. А. Амашукелі, О. В. Дубина // Мінерал. журн. – 2014. – № 4. – С. 5–19.
8. Елисеев Н. А. Протерозойский интрузивный комплекс Восточного Приазовья / Н. А. Елисеев, В. Г. Кушев, Д. П. Виноградов. – М.; Л. : Наука, 1965. – 204 с.
9. Когарко Л. Н. Проблемы генезиса агапитовых магм / Л. Н. Когарко. – М. : Наука, 1977. – 120 с.
10. Кривдик С. Г. Петрология щелочных пород Украинского щита / С. Г. Кривдик, В. И. Ткачук. – Киев : Наук. думка, 1990. – 408 с.
11. Минералогия Приазовья / [Е. К. Лазаренко, Л. Ф. Лавриненко, Н. И. Бучинская и др.]. – Киев : Наук. думка, 1981. – 432 с.
12. Минералогия Хибинского массива (минералы). Т. 2 / [Е. Е. Костылева-Лабунцева, М. Н. Боруцкий, М. Н. Соколова и др.]. – М. : Наука, 1978. – 586 с.
13. Мінералого-петрологічні особливості маліньїтів Покрово-Кириївського масиву (Приазов'я, Україна) / С. Г. Кривдік, В. О. Гаценко, Є. С. Луньов [та ін.] // Мінерал. журн. – 2016. – № 2. – С. 52–71.
14. Орлова М. П. К проблеме лампроитов России / М. П. Орлова, А. Б. Борисов, Д. М. Орлов // Геохимия. – 1995. – № 4. – С. 487–497.
15. Половко Н. И. Баланс вещества при образовании щелочных метасоматитов Криворожско-Кременчугской зоны / Н. И. Половко. – Киев : Наук. думка, 1970. – 140 с.
16. Царовский И. Д. Палеозойские малиньиты зоны сочленения Приазовья с Донбассом / И. Д. Царовский // Изв. АН СССР. Сер. геол. – 1961. – № 7. – С. 110–114.
17. Цымбал С. Н. Кимберлиты Криворожского рудного района / С. Н. Цымбал // Кировоградский рудный район. Глубинное строение. Тектонофизический анализ. Месторождения рудных полезных ископаемых. – Киев : РПЦ “Галактика”, 2013. – 500 с.
18. Ferguson A. K. The crystallization of pyroxenes and amphiboles in some alkaline rocks and the presence of a pyroxene compositional gap / A. K. Ferguson // Contrib. Mineral. Petrol. – 1978. – Vol. 67. – P. 11–15.
19. Nomenclature of amphiboles: Report of the Subcommittee on amphiboles of the International Mineralogical Association Commission on new minerals and min-

eral names / Bernard E. Leake, Alan R. Woolley, C. E. S. Arps [et al.] // Mineral. Magazine. – 1997. – Vol. 61, Is. 2. – P. 295–321.

*Стаття: надійшла до редакції 30.06.2016
прийнята до друку 05.09.2016*

AMPHIBOLES FROM THE MALIGNITES OF THE POKROVO-KYRYIVSKYI MASSIF (AZOV SEA REGION, UKRAINE)

S. Kryvdik, V. Hatsenko, Ye. Lunyov

*M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NASU,
34, Acad. Palladin Av., 03680 Kyiv, Ukraine*

E-mail: kryvdik@ukr.net; vera.gatsenko@ukr.net; lunyev_00@ukr.net

Amphiboles in malignites of Pokrovo-Kyryivskiy massif (Azov Sea region) are presented by separate grains with numerous poykilitic inclusions of nepheline, in essentially phlogopite xenoliths, as microinclusions in Sr-apatite, and also there are amphiboles that have replaced pyroxenes. We performed detailed mineralogical and chemical research of these amphiboles.

It has been determined that the amphiboles from malignites belong to Ca-Na-group and are represented by richterite (in essentially phlogopite xenoliths) and intermediate varieties between richterite and riebeckite–arfvedsonite which are scattered in ground-mass of malignites. Also their small inclusions have been found in pyroxenes and microscopic ones – in Sr-fluorapatite.

Ca-Na-amphiboles from malignites belong to magnesium and magnesian-ferruginous varieties ($Fe\# = 0,04–0,52$). The most magnesium is the amphibole from xenoliths in malignite. Mineral is rich in potassium (K_2O up to 3.9 wt. %) compared to similar amphiboles from the other rocks of the Ukrainian Shield (fenite, kimberlite and lamproite-like rocks).

Explored Ca-Na-amphiboles associate with Al_2O_3 -depleted mica (tetraferriphlogopite–tetraferriannite), annite and pyroxene of series diopside–hedenbergite–acmite which make microliths and shells of phenocrysts, and also with nepheline, sodalite, sphene and götzenite. Malignites also contain amphiboles which have replaced the pyroxenes of the central part (core) of phenocrysts.

Investigated amphiboles are the most similar to amphiboles from some alkaline rocks of Khibiny massif (Kola peninsular) – nepheline syenites, pegmatites and malignites.

Key words: Ca-Na-amphiboles, series richterite–riebeckite–arfvedsonite, malignite, Pokrovo-Kyryivskiy massif, Ukrainian shield.

УДК 549.752.143:54.027(477)

НОВИЙ ПРАКТИЧНО ВАЖЛИВИЙ РІЗНОВИД МОНАЦИТУ ПОБУЖЖЯ, ЗБАГАЧЕНИЙ ЧИСТИМ ІЗОТОПОМ СВИНЦЮ ²⁰⁸Pb

**А. Вальтер¹, В. Андрєєв^{1,2}, В. Павлюк³, А. Писанський¹,
Н. Підберезька⁴**

¹*Інститут прикладної фізики НАН України,
вул. Петропавлівська, 8, 40000 м. Суми, Україна
E-mail: avalter@iop.kiev.ua*

²*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Васильківська, 90, 03022 м. Київ, Україна
E-mail: andrejev@univ.kiev.ua*

³*Правобережна геологічна експедиція ДП “Українська геологічна компанія”,
09150 с. Фурси, Білоцерківський р-н, Київська обл., Україна
E-mail: furgeo@inet.ua*

⁴*Інститут неорганічної хімії імені А. В. Ніколаєва СБ РАН,
просп. акад. Лаврентьєва, 3, 630090 м. Новосибірськ, РФ
E-mail: podberez@niic.nsc.ru*

Серед проявів монациту Побужжя визначено й досліджено різновид, високозбагачений ізотопом свинцю ²⁰⁸Pb (~ 99 %). Такий монацит віком 2 млрд років містить близько 10 % торію та близько 1 % свинцю. Зроблено висновок, що свинець такого ізотопного складу може бути ефективним охолоджувачем для енергетичних ядерних реакторів четвертої генерації без додаткового ізотопного збагачення. Наведено методи й результати розшуків такої сировини.

Ключові слова: монацит, Побужжя, ізотопи свинцю, свинець-208, торій, охолоджувач, ядерний реактор.

Донедавна панувала думка, що цінність мінералів зумовлена тільки їхнім елементним складом, а також атомною структурою. І хоча виняткова роль для розвитку людства окремих ізотопів стала очевидною принаймні з кінця 1930-х років (із виникненням так званої уранової проблеми), можливість практичного використання явищ дуже високого природного ізотопного збагачення не привертала уваги дослідників. Водночас є нагальна потреба в чистих ізотопах та ізотопно збагачених продуктах у певних галузях промисловості, медицині, вирішенні низки наукових проблем.

Ізотопне збагачення – дуже дорогий процес, тому вартість ізотопу, зазвичай, у тисячі разів (а для рідкісних ізотопів – у десятки й сотні тисяч разів) перевищує вартість власне елемента такого ж ступеня чистоти. Однак для щонайменше 28 ізотопів доведено можливість практичного використання явища “природного

ізотопного збагачення". Суть цього явища та результати його вивчення на прикладі конкретних мінералів України вперше наведено у працях [2, 8].

Природне ізотопне збагачення відбувається завдяки радіоактивному розпаду мінералоутворювальних атомів. Якщо в складі мінералу немає елемента, до якого належать новоутворені ізотопи, то вони можуть накопичуватись у цьому мінералі в ізотопно чистому стані.

Нагромадження радіогенного ізотопу $C_{\text{пр}}$ визначають за такою формулою:

$$C_{\text{пр}} = C_{\text{ра}} [\exp(t \ln 2 / T_{1/2}) - 1],$$

де $C_{\text{ра}}$ – концентрація вихідного радіонукліда в мінералі; $T_{1/2}$ – період напіврозпаду цього нукліда; t – вік мінералу.

Мінерал повинен мати кристалічну структуру, яка сприятиме розміщенню в ній радіогенних атомів, що знов утворюються.

Випадки нагромадження чистого ізотопу можна трактувати як утворення ізотопної сировини, мінерали-носії якої надзвичайно збагачені окремими ізотопами або навіть містять їх в ізотопно чистому стані.

У працях [2, 8, 10] наведено приклади виявлення й дослідження такого збагачення за конкретними мінералами рудних родовищ Українського щита: 1) ^{187}Os у ренієвмісному молібденіті віком $3,1 \cdot 10^9$ років; ізотопна чистота ^{187}Os становить 99,995 % за звичайного поширення ^{187}Os в ізотопній суміші осмію 1,64 %; 2) ^{87}Sr у рубідієвому біотиті: $^{87}\text{Sr}/\text{Sr}_{\text{зар}} \cdot 100 = 96_{-6}^{+4}$ % за природного ізотопного поширення ^{87}Sr 7 %.

Останнім часом нашу увагу привернув ^{208}Pb , який може стати важливою сировиною для створення ефективного теплоносія в енергетичних ядерних реакторах нового покоління, зокрема в реакторах на швидких нейтронах.

Звичайний ізотопний склад свинцю в гірських породах і рудах нині такий, %: ^{204}Pb – 1,48, ^{206}Pb – 23,6, ^{207}Pb – 22,6, ^{208}Pb – 52,32 [9]. Ізотоп ^{204}Pb первинний, зберігся з часу останнього нуклеосинтезу (близько 5 млрд років тому). Інші ізотопи свинцю є кінцевими продуктами розпаду трьох радіоактивних рядів: ^{238}U – ^{206}Pb , ^{235}U – ^{207}Pb , ^{232}Th – ^{208}Pb . Материнські радіоактивні ізотопи перетворюються на стабільні ядра свинцю за ланцюжком розпаду з таким періодом напіврозпаду: ^{235}U – 703,8 млн років, ^{238}U – 4,468 млрд років, ^{232}Th – 14,1 млрд років [3]. Припускають [4], що ядро ^{232}Th також не є первинним на Землі, а утворилося завдяки розпаду “вимерлого” нукліда ^{244}Pu ($T_{1/2} = 76$ млн років).

Отже, завдання виявлення мінерального носія чистого чи значно збагаченого двісті восьмим ізотопом свинцю зводиться до відшукування й вивчення давнього торієвого мінералу, який початково не містив елемента, що утворюється під час радіогенного процесу. Звернули увагу на найпоширеніший мінерал торію – монацит. Передусім вивчали корінні його прояви, а також прояви в корі звітрювання, оскільки, як відомо з українського та світового досвіду, у ній концентрації розсипного монациту неодмінно є сумішами мінералу з різних джерел.

Зазначимо, що один із авторів – В. Павлюк тривалий час цікавився монацитом Побужжя як джерелом рідкісноземельних елементів. Отже, нашим завданням було відшукати серед досліджуваних зерен монациту відміни, високозбагачені свинцем-208, тобто такі, що містять мінімальну кількість урану.

З цією метою первинно пухкі або штучно подрібнені породи після сепарації зерен за розміром (+0,5; 0,50–0,25; –0,25 мм) розділили у бромформі ($d = 2,9 \text{ г/см}^3$) на важку і легку фракції, а потім важку – на магнітну, електромагнітну й немагнітну. Монацит сконцентрований у важкій електромагнітній фракції, вміст його становить близько 80 % за вмісту мінералу у вихідних пробах* від 0,01 до 2 %.

Досліджено монацит 35 проявів, розташованих на лівому березі Південного Бугу в смузі близько $150 \times 40 \text{ км}^2$ (на північ від Вінниці й до Первомайська).

Для виявлення відмін монациту, високозбагачених ^{208}Pb , використовували рентгенофлуоресцентний метод визначення U/Th-співвідношення в мінералі за допомогою звичайної процедури аналізу масової кількості та оригінальної методики аналізу поодиноких зерен [1].

Результати дослідження окремих зерен, використані для оцінки коливань складу монациту, засвідчили високий ступінь рівномірності значень уран-торієвого співвідношення в мінералі з конкретних проб. Принцип розбраковування зерен монациту за спектрами показано на рис. 1.

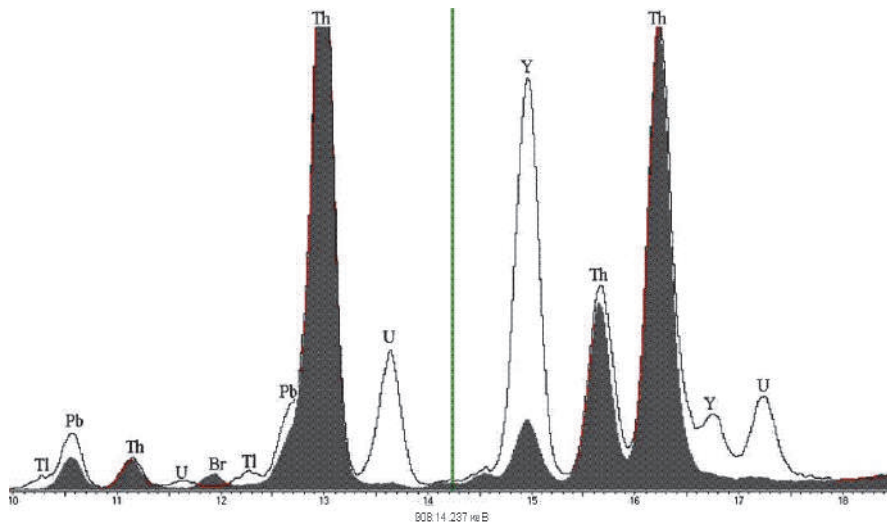


Рис. 1. Фрагменти рентгенофлуоресцентних спектрів монациту зі співвідношенням U/Th = 0,0356 (лінія) та 0,005 (залитий спектр).

Загалом значення U/Th у зернах монациту досліджуваних проявів коливається від 0,18 до 0,0006, в окремих проявах ці коливання незначні. Детальніше вивчали проби з U/Th-співвідношенням $\leq 0,005$, що відповідає, без урахування можливої первинної домішки свинцю, чистоті ^{208}Pb понад $\sim 97,5 \%$.

Мас-спектрометрію свинцю для проб із п'яти корінних і одного розсипного прояву монациту з низьким вмістом урану виконували на твердотільному мас-спектрометрі MI-1304 (табл. 1).

*Проби відбирали з керн свердловин та за довжиною корінних виходів за інтервалами 0,5–1,0 м.

У середньому для проявів монациту, високозбагаченого ізотопом ^{208}Pb , середня ізотопна чистота свинцю-208 становить 97,96 %. На підставі даних праці [7] можна припустити, що такої чистоти достатньо для безпосереднього використання свинцю зазначеного складу як теплоносія.

Таблиця 1

Ізотопний склад свинцю і вік монациту, високозбагаченого свинцем-208

Взі-рець	Виміряні співвідношення ізотопів свинцю			Обчислений ізотопний склад свинцю, %				Вік t , млрд років*
	204/206	207/206	208/206	204	206	207	208	
21	0,001	0,144	46,289	0,002	2,108	0,303	97,586	2,104
22	0,001	0,132	48,508	0,002	2,014	0,266	97,718	1,929
2224	0,00115	0,13990	47,242	0,00238	2,06682	0,28916	97,6416	2,017
674-2	0,001365	0,14372	86,686	0,00155	1,13855	0,16364	98,6963	2,030
854-4	0,000520	0,13129	51,504	0,00099	1,89985	0,24943	97,8497	2,016
1315-II	0,00038	0,12968	57,226	0,00065	1,71362	0,22222	98,0635	2,021

*Вік обчислено за співвідношенням радіогенних ізотопів $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ з поправкою на ізотопний склад свинцю, що потрапив у структуру мінералу під час кристалізації близько 2 млрд років тому.

Причиною ізотопного забруднення свинцю-208 у вивченому монациті є потрапляння в мінерал під час кристалізації домішок урану та первинного (вихідного) свинцю. Кількість такого свинцю можна визначити за концентрацією ^{204}Pb у досліджених пробах (див. табл. 1). Виявилось, що середня відносна ізотопна концентрація ^{204}Pb у свинці 2 млрд років тому (під час кристалізації досліджуваних зерен), яку оцінювали за зміною цього значення з часом, становить 1,54 %. У цьому разі вік Землі T приймали, за сучасними уявленнями, як 4,56 млрд років (гомогенна Земля), а ізотопні співвідношення у свинці на той час підбирали так, щоб вони відповідали сучасному ізотопному складу свинцю й урану: $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 9,31$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 10,87$; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 29,20$; $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137,8$ [9].

Обчислена первинна концентрація урану на момент кристалізації досліджених зерен монациту становить від 220 до 740 частин на мільйон, а концентрація вихідного свинцю – 27–117 частин на мільйон. Отже, домішки урану і первинного свинцю в монациті певним чином впливають на забруднення ^{208}Pb . Наприклад, внесок урану в забруднення ^{208}Pb у збірці 674 становить 0,86 %, а первинного свинцю – 0,45 % за сумарної ізотопної чистоти ^{208}Pb 98,696 %.

У табл. 2 наведено загальний елементний склад вивченого безуранового монациту.

Монацит, що містить чистий ізотоп ^{208}Pb , за зовнішніми ознаками й макроскопічними властивостями не відрізняється від решти зерен. Мінерал кристалізується в моноклінній сингонії, просторова група $P2_{1/n}$. Параметри елементарної комірки досліджених зерен відповідають параметрам звичайних відмін цього мінералу: $a_0 = 0,675 \pm 0,007$ нм; $b_0 = 0,7059 \pm 0,009$ нм; $c_0 = 0,646 \pm 0,008$ нм; $\beta = 104,06^\circ \pm 0,08^\circ$; $V = 0,2992 \pm 0,0004$ нм³.

Монацит представлений достатньо чистими жовтувато-коричневими зернами розміром 0,2–1,0 мм; вони частково огранені, мають ізометричну, ізометрично-неправильну форму, трапляються зерна короткостовпчастого обрису (рис. 2).

Таблиця 2
Елементний склад монациту, високозбагаченого ізотопом свинцю ^{208}Pb , мас. %

Елементи	Номер проби					
	21 (n = 1)	22 (n = 1)	674 (n = 10)	854 (n = 17)	1315 (n = 17)	2224_4 (n = 5)
Si	0,63	0,66	$\frac{0,78}{0,07}$	$\frac{0,97}{0,12}$	$\frac{0,92}{0,05}$	$\frac{0,40}{0,02}$
P	12,24	12,20	$\frac{11,68}{0,28}$	$\frac{11,41}{0,42}$	$\frac{11,59}{0,37}$	$\frac{12,37}{0,19}$
Ca	0,94	0,98	$\frac{0,38}{0,06}$	$\frac{0,55}{0,08}$	$\frac{0,75}{0,09}$	$\frac{1,20}{0,06}$
La	13,45	13,13	$\frac{13,68}{0,99}$	$\frac{12,26}{0,62}$	$\frac{11,25}{0,53}$	$\frac{9,40}{0,39}$
Ce	24,72	24,17	$\frac{23,81}{0,47}$	$\frac{23,01}{0,68}$	$\frac{22,02}{0,56}$	$\frac{22,70}{0,23}$
Pr	1,23	1,21	$\frac{2,48}{0,61}$	$\frac{3,12}{0,22}$	$\frac{3,05}{0,21}$	$\frac{3,18}{0,21}$
Nd	8,92	9,30	$\frac{7,28}{0,47}$	$\frac{8,00}{0,26}$	$\frac{8,66}{0,17}$	$\frac{9,13}{0,42}$
Sm	0,38	0,37	$\frac{0,019}{0,007}$	$\frac{0,16}{0,14}$	$\frac{0,24}{0,22}$	$\frac{0,017}{0,012}$
Gd	0,18	0,19	Не визн.	$\frac{0,49}{0,18}$	$\frac{0,51}{0,17}$	Не визн.
Pb	0,843	0,942	$\frac{0,997}{0,153}$	$\frac{4,00}{0,27}$	$\frac{0,84}{0,06}$	$\frac{0,84}{0,09}$
Th	8,94	9,60	$\frac{8,86}{1,05}$	$\frac{11,67}{2,29}$	$\frac{8,10}{0,67}$	$\frac{8,45}{1,23}$
U	0,072	0,030	$\frac{0,017}{0,008}$	$\frac{0,060}{0,011}$	$\frac{0,052}{0,013}$	$\frac{0,059}{0,017}$
Y	0,770	0,558	$\frac{0,429}{0,068}$	$\frac{0,717}{0,211}$	$\frac{0,520}{0,065}$	$\frac{0,447}{0,079}$

П р и м і т к а. У знаменнику наведено значення стандартного відхилення σ . Вміст Pb, Th, U визначали рентгенофлуоресцентним методом, інші елементи – методом електронного мікрозондування.

Для того, щоб оцінити за допомогою кристалохімічних аналогій можливості адаптації радіогенного ^{208}Pb до структури монациту, ми проаналізували особливості аніонного оточення атомів церію в структурі монациту CePO_4 , які без структурної перебудови можуть замінюватись атомами торію [5], а також атомів свинцю в структурі $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$.

Іони Ce в структурі монациту координовані неправильними дев'ятивершинниками атомів кисню. Ланцюжки CeO_9 -поліедрів, які орієнтовані вздовж осі *b*, зв'язані за допомогою PO_4 -тетраедрів у шари, паралельні до (001).

Будова електронних оболонок атомів Ce і Th дуже подібна [4]: для атома церію валентними є зовнішні електрони $6s^2$ і $4f^2$, для атома торію – $7s^2$ і $6p^2$. Тому виправданий висновок про те, що заміщення церію торієм призводить тільки до незначного збільшення атомних відстаней.

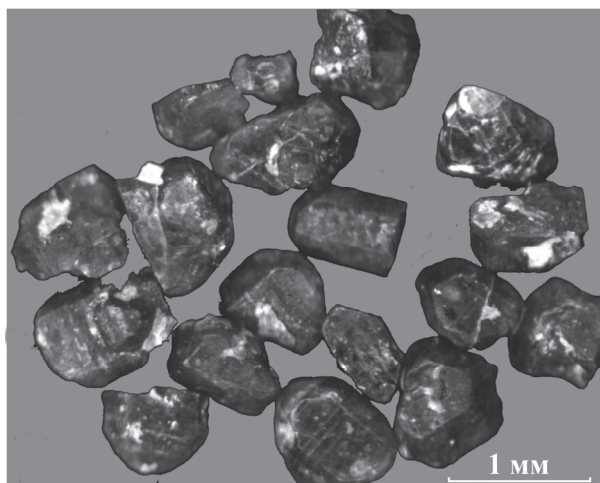


Рис. 2. Зерна безуранового монациту, проба 674.

Для порівняння оточення катіонів використано дані про структуру монациту- (Ce) [11]. Відомо, що CeO_9 – дев'ятивершинник структури монациту – близький до пентагональної дипіраміди, у якій атом кисню в кожній з вершин, що не лежать у площині пентагона, замщений двома атомами (рис. 3). З даних про відстані $\text{Ce}-\text{O}$ випливає, що координацію йона церію в структурі монациту можна записати як 7+2.

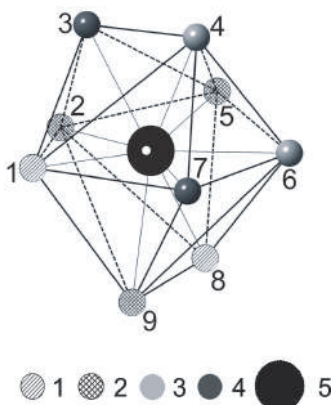


Рис. 3. CeO_9 -поліедр структури монациту:
1 – O_1 ; 2 – O_2 ; 3 – O_3 ; 4 – O_4 ; 5 – Ce; відстань, нм:
 $\text{Ce}-\text{O}_1 = 0,2460$; $\text{Ce}-\text{O}_2 = 0,2644$; $\text{Ce}-\text{O}_3 = 0,2526$; $\text{Ce}-\text{O}_4 = 0,2585$; $\text{Ce}-\text{O}_5 = 0,2573$; $\text{Ce}-\text{O}_6 = 0,2481$; $\text{Ce}-\text{O}_7 = 0,2455$; $\text{Ce}-\text{O}_8 = 0,2528$; $\text{Ce}-\text{O}_9 = 0,2776$.

Проаналізовано також кисневе оточення атомів свинцю в структурі $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ [6]. За нормального тиску фосфат свинцю утворює моноклінні кристали, просторова група $C2/c$; параметри елементарної комірки такі: $a_0 = 1,38087$ нм; $b_0 = 0,56947$ нм; $c_0 = 0,4306$ нм; $\beta = 102,367^\circ$; $V = 0,72438$ нм³. У такій структурі атоми свинцю є у двох кристалографічно нееквівалентних позиціях. Поліедр навколо першої позиції – десятивершинник, у якому можна виділити два варіанти спотвореної пентагональної дипіраміди, значно ускладненої внаслідок заміщення однієї або двох вершин, що не містяться в площині пентагона, двома, трьома або чотирма вершинами (рис. 4). Координація атомів свинцю – 6+4.

Атом свинцю у другій позиції координований кисневим восьмивершинником (рис. 5), що його також можна трактувати як пентагональну дипіраміду, однак топологічно він значно відрізняється від CeO_9 -поліедра монациту і PbO_{10} -поліедра першої позиції Pb в структурі його фосфату. Це зумовлено, передусім, іншою координацією атомів кисню: 3+5, з трьома атомами кисню, значно наближеними до центрального атома.

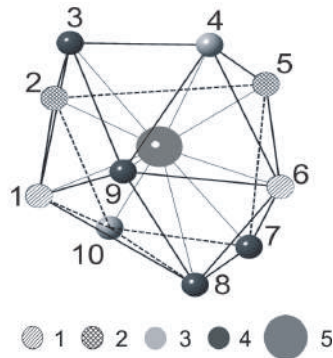


Рис. 4. PbO_{10} -поліедр структури $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$:

1 – O_{21} ; 2 – O_{22} ; 3 – O_{23} ; 4 – O_1 ; 5 – Pb₁;
 відстань, нм: Pb₁–O₁ – 0,2555; Pb₁–O₂ – 0,2586; Pb₁–O₃ – 0,3105; Pb₁–O₄ – 0,2584; Pb₁–O₅ – 0,2586; Pb₁–O₆ – 0,2555; Pb₁–O₇ – 0,3105; Pb₁–O₈ – 0,3027; Pb₁–O₉ – 0,2584; Pb₁–O₁₀ – 0,3027.

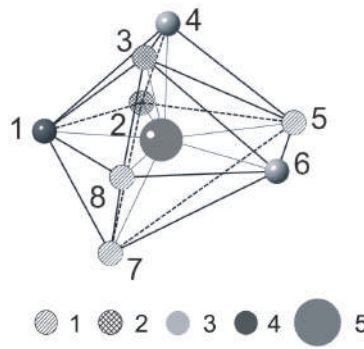


Рис. 5. PbO_8 -поліедр структури $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$:

1 – O_{21} ; 2 – O_{22} ; 3 – O_{23} ; 4 – O_1 ; 5 – Pb₂;
 відстань, нм: Pb₂–O₁ – 0,2365; Pb₂–O₂ – 0,2908; Pb₂–O₃ – 0,2479; Pb₂–O₄ – 0,2412; Pb₂–O₅ – 0,2794; Pb₂–O₆ – 0,2959; Pb₂–O₇ – 0,3067; Pb₂–O₈ – 0,2906.

Водночас поліедр навколо першої позиції свинцю в структурі $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ топологічно близький до CeO_9 -дев'ятивершинника монациту. На цій підставі можна зробити висновок, що перша позиція Ce в структурі монациту є сприятливою для розміщення радіогенного свинцю. Її ємність майже в десять разів перевищує ємність, необхідну для розміщення радіогенного свинцю навіть у найдавніших і найбагатших на торій індивідах монациту. Це і є, на наш погляд, головною причиною зберігання радіогенного свинцю в структурі монациту і зумовлює, по-перше, високу точність та ефективність елементного (хімічного) датування, а по-друге, – утворення нового типу ізотопно чистої сировини ^{208}Pb для потреб ядерної енергетики.

Отримані дані про поширення досліджених відмін монациту дають змогу наближено оцінити його ресурси. Ліпше досліджено Табанівський прояв, розташований на південному заході Кіровоградської обл. Зруденіння міститься тут у гранітних пегматитах і пегматоїдних гранітах, якими складені жили потужністю до 6 м північно-західного простягання. Вони відслонені у правому уривчастому березі долини р. Ятрань і частково розкриті кар'єром. В інших місцях жили звичайно перекриті пухкими суглинками й корою звітрювання потужністю 10–15 м. Протяжність рудної зони – 4,5 км за середньої потужності 50 м. Вміст монациту в пегматитах становить 1,3–2,7 %. Крім того, породи містять у середньому по 0,5 % циркону, гранату й апатиту і 0,27 % ільменіту.

Загальні прогнозні ресурси прояву оцінено у 12 млн т руди, що містить 300 тис. т монациту, тобто 180 тис. т рідкісноземельних елементів, 27 тис. т торію і 2,8 тис. т свинцю-208 чистотою 97,7 %.

Зерна безуранового монациту (проби 764, 854, 1315, 2224) відшукали на південь від Табанівського прояву – у смузі 13,5 × 6,0 км, яка тягнеться в північно-західному напрямі на північ від м. Первомайськ. Тут монацит також приурочений до пегматоїдних гранітів, однак масштаби прояву поки не визначено.

Розсипний прояв безуранового монациту в басейні р. Соб (район с. Чечеліївка) належить до кори звітрювання. Тут під пухкими осадами на глибині 3–50 м наявна гранітна жорства, що містить 44 г/т безуранового монациту. У розсипах, розташованих на північ, монацит незначно збагачений свинцем-208. Ще далі на північ (у напрямі Табанівського прояву) розсипи наразі не досліджували.

Перші результати вивчення поширеності носія свинцю, сильно збагаченого ізотопом ^{208}Pb , засвідчують, що відкриття родовищ свинцю такого типу цілком реальне. Можливість організації видобутку монациту значно залежить, на наш погляд, від визначення способів використання всіх корисних компонентів мінералу, передусім – торію. Потрібно з'ясувати питання щодо використання цього елемента або його безпечного зберігання.

Нині в різних країнах декларують перспективи створення торієвих енергетичних реакторів, тому використання торію є цілком реальним. За принциповим вирішенням цього питання постає проблема використання досить потужного джерела рідкісноземельних елементів, які вивільнюватимуться під час переробки монациту.

Вартість гідрометалургійного вилучення свинцю з монациту, за аналогією з подібними процесами, можна приблизно оцінити у 25–30 дол. США за 1 кг.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Андреев О. В. Рентгеноспектральный люминесцентный метод досліджень складу окремих мікрокристалів акцесорних мінералів / О. В. Андреев // 36. наук. праць УкрДГРІ. – 2008. – № 4. – С. 75–84.
2. Вальтер А. А. Мінералогічний аспект існування зазвичай рідкісних ізотопів у природно чистому стані / А. А. Вальтер // Зап. Укр. мінерал. т-ва. – 2010. – Т. 7. – С. 5–17.
3. Гайсинский М. Радиохимический словарь элементов / М. Гайсинский, Ж. Адлов. – М. : Атомиздат, 1968. – 255 с.
4. Григорьев Д. П. Основы конституции минералов / Д. П. Григорьев. – М. : Недра, 1966. – 74 с.
5. Спектроскопия и физика монацита: состояние и перспективы использования в решении геохронологических проблем Урала / С. Л. Вотяков, Ю. В. Щапова, В. В. Миллер [и др.] // Литосфера. – 2012. – № 4. – С. 158–172.
6. Angel R. J. Local and long-range order in ferroelastic lead phosphate at high pressure / R. J. Angel, U. Bismayer and W. G. Marshall // Acta Crystallographica Section B : Structural Science, Crystal Engineering and Materials. – 2004. – Vol. B60. – P. 1–9.

7. Khorosanov G. Isotopic tailored lead coolant with new consuming properties for fast reactors / G. Khorosanov // Transactions of the American Nuclear Soc. – 2015. – Vol. 112. – P. 803–804.
8. Nuclear-analytical and mineralogical principles and techniques for prediction and investigation of the native-pure rare isotope occurrence / A. A. Valter, V. E. Storizhko, N. P. Dikiy [et al.] // Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Nuclear Physics Investigations (45). – 2005. – N 6. – P. 142–145.
9. Nuclides and Isotopes. Chart of the Nuclides : 16th edition / [J. R. Parrington, H. D. Knox, S. L. Breneman et al.]. – Lockheed Martin, 2002. – 89 p.
10. Pure Strontium-87 isotope in rubidium biotite from the Ukrainian shield / A. V. Andreev, A. A. Valter, N. P. Dikiy [et al.] // Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Nuclear Physics Investigations (55). – 2011. – N 3. – P. 54–59.
11. Yunxiang Ni. Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures / Yunxiang Ni, John M. Hughes, Anthony N. Mariano // Amer. Mineralogist. – 1995. – Vol. 80. – P. 21–26.

Стаття: надійшла до редакції 07.07.2016

прийнята до друку 05.09.2016

**NEW PRACTICALLY IMPORTANT VARIETY OF MONAZITE,
ENRICHED WITH PURE LEAD ISOTOPE ²⁰⁸Pb
(PIVDENNYI BUH-RIVER BASIN)**

A. Valter, V. Andreev, V. Pavlyuk, A. Pisanskyi, N. Podberezska

¹*Institute of Applied Physics of NASU,
8, Petropavlivska St., 40000 Sumy, Ukraine
E-mail: avalter@iop.kiev.ua*

²*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
90, Vasylykivska St., 03022 Kyiv, Ukraine
E-mail: andreev@univ.kiev.ua*

³*Pravoberezhna Geological Expedition of SE “Ukrainian Geological Company”,
09150 Fursy-village, Bilotserkivskiy region, Kyiv district, Ukraine
E-mail: furgeo@inet.ua*

⁴*A. V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of SB of RAS,
3, Acad. Lavrentyev Av., 630090 Novosibirsk, Russia
E-mail: podberez@niic.nsc.ru*

We investigated monazite from 35 manifestations, which are located on the left bank of the Pivdennyi Buh-river in the band of about 150 × 40 km² (North of Vinnytsya and to Pervomaisk). Our task was to identify the varieties of monazite, highly enriched of ²⁰⁸Pb isotope (~ 99 %). For this, we used X-ray fluorescence method for the determination of the ratio U/Th in the mineral via the normal procedure of the analysis of the mass of grains and original methods of analysis of single grains. It turned out that such

monazite with the age of 2 billion years contains about 10 % of thorium and about 1 % of lead. The causes of radiogenic lead preservation in monazite structure have been analyzed. In order to assess with crystallochemical analogies the possibilities of adapting of radiogenic ^{208}Pb to monazite structure, we analyzed the features of the anionic environment of the atoms of Ce in the structure of monazite CePO_4 (which can be replaced by atoms of Th without structural restructuring) and Pb in the structure of $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$.

The obtained data on the distribution of the investigated varieties of monazite (Tabanivskiyi manifestation in the South-West of Kirovohrad region, the basin of the Sob-river in the village of Checheliivka etc.) allowed evaluating approximately their resources.

It is concluded that the lead of the mentioned isotopic composition can be an effective cooler for energy-related nuclear reactors of the fourth generation without additional isotopic enrichment.

Key words: monazite, Pivdennyi Buh-river basin, lead isotopes, ^{208}Pb , thorium, cooler, nuclear reactor.

УДК 548.4:550.4:549:551.263.036:552.578:553.94/98(477.8)

УМОВИ ФОРМУВАННЯ ПРОЖИЛКОВОЇ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ ВУГЛЕНОСНИХ ВІДКЛАДІВ ЛЮБЕЛЬСЬКОГО РОДОВИЩА (ЛЬВІВСЬКО-ВОЛИНСЬКИЙ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИЙ БАСЕЙН)

М. Зубик, І. Наумко, Б. Сахно, Я. Яремчук

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

Досліджено прожилкову мінералізацію вугленосних відкладів Любелського родовища в одному з типових розрізів його північної частини з метою доповнення даних про параметри мігрувальних флюїдних палеосистем у Львівському палеозойському прогині. Визначено, що латеральні прожилки залягають над пластами вугілля v_6^0 , n_6^6 та n_1^0 у вмісній осадовій товщі паралельно до її шаруватості. У їхньому мінеральному складі, за даними рентгенофазового аналізу, переважає кальцит, зрідка з доломітом, наявні кварц і марказит. За результатами мас-спектрометричного хімічного аналізу, у складі летких компонентів флюїдних включень у кальциті азот (65,8–76,2 об. %) переважає над CO_2 і CH_4 . Взірці мають низьку відносну газонасиченість (0,07–0,53 Па). Водночас у складі летких компонентів флюїдних включень у кварці, сидериті й кальциті вертикальних прожилків переважають метан і його перші гомологи (відповідно, 82,2–87,5 і 5,2–12,1 об. %), а відносна газонасиченість дуже висока – 4,0–31,1 Па. Зроблено висновок про принципову відмінність флюїдних післяседиментогенних палеосистем та суттєво різні джерела Ca^{2+} кальцитоутворювальних флюїдів і механізми формування прожилкової кальцитової мінералізації під час утворення вертикальних (субвертикальних) чи латеральних прожилків. Це сприятиме уточненню моделі післяседиментаційного мінералогенезу у вуглепородних масивах Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну.

Ключові слова: флюїдні включення, леткі компоненти, прожилкова мінералізація, вугленосні відклади, Любелське родовище, Львівсько-Волинський кам'яновугільний басейн.

Нині є потреба в освоєнні вугільних родовищ як комплексних газо(метано)-вугільних на засадах обов'язкового видобутку і промислового використання метану із забезпеченням умов для синхронного рентабельного видобутку метану й вугілля [10], тобто приросту запасів як вуглеводнів, так і вугілля, передусім з високими технологічними параметрами [1]. У цьому аспекті зростає важливість Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну (ЛВБ), особливо з огляду на те, що низка шахт Донбасу нині опинилася на території, не контрольованій Україною. Перспективи ЛВБ пов'язують з Південно-Західним вугленосним районом, зокрема, розвіданим тут Любелським родовищем. На цьому родовищі

основні промислові запаси і прогнозні ресурси вугілля сконцентровані в 12 вугільних пластах, більшість яких має потужність від 0,73 до 1,50 м, а пласти n_7^B , n_7^H та n_7 – 1,50–1,60 м, проте вони розташовані в південній частині родовища глибше, порівняно з основною частиною басейну, – до 600–1 200 м [1].

Обґрунтовану інформацію про умови післяседиментогенних перетворень вуглевмісних порід, склад і особливості міграції флюїдів на таких глибинах (особливо для передбачення можливих викидонебезпечних явищ у проєктованих шахтах Любельської площі) може надати вивчення реліктів флюїдів, захоплених у кристали мінералів, що ростуть (перетворюються) [9] як під час формування вуглепородних масивів (вмісні породи і власне вугілля), так і протягом післяседиментогенних процесів, насамперед, накладеного прожилкового мінералогенезу. Такі дослідження дають змогу доповнювати дані щодо мінералогічних особливостей і стадійності прожилкових утворень [3, 6] та флюїдного режиму післяседиментогенного мінералогенезу в осадовій товщі Львівського палеозойського прогину [4–6, 13, 15, 16, 24 та ін.].

Геологічна будова Любельського родовища. Родовище розташоване в південно-західній частині ЛВБ у межах Карівської (Любельської) синкліналі, з північного сходу обмеженої Бутин-Хлівчанським антиклінальним підняттям, а з південного заходу – Нестерівським (Жовківським) [1, 8]. За матеріалами ДГП Західукргеологія, межі родовища такі: на північному заході – умовна лінія через свердловини (св.) 6855, 6225, 6854, 6234, 6806, 6224, 6795, 6192; на південному сході – через св. 7053, 6278, 6780, 6242, 6794, 6570, 6237, 6561, 6230; на південному заході – вихід вугільного пласта v_6 на поверхню палеозою; на північному сході – вісь Бутин-Хлівчанського підняття. Максимальна глибина продуктивних кам'яновугільних відкладів становить 1 355 м, мінімальна – 650 м.

Основними пластами є порівняно витримані вугільні пласти n_7^B , n_7 , які розвідані, головню, за категорією C_1 і містять близько 50 % запасів родовища. В інших пластах (b_3 , b_1 , n_9 , n_8^H , n_8^B , n_7 , v_6), які належать до невитриманих, запаси вугілля розвідано за категоріями C_1 і C_2 . Нижньою межею підрахунку запасів вугілля є вугільний пласт v_6 , а верхньою – b_3 .

Геологічний розріз Любельського родовища є максимально повним, оскільки воно залягає в найглибшій частині ЛВБ. Стратиграфічно це теригенно-карбонатні відклади девону і вугленосні – карбону, строкаті за складом породи юри, теригенно-карбонатні й карбонатні утворення крейди і четвертинні піщано-глинисті відклади [7].

Методи дослідження. Прожилки у відібраних взірцях керна описували із застосуванням загальногеологічних та онтогенічних підходів. Мінеральний склад прожилків визначали рентгенофазовим аналізом. Умови знімання: $I = 14$ мА, $U = 34$ кВ, швидкість руху лічильника – 2 град/хв; дифрактометр АДП-2,0, $Fe_{K\alpha}$ -випромінювання, Mn-фільтр.

Склад летких компонентів флюїдних включень у кальциті визначали мас-спектрометричним хімічним методом. Вимірювали відносну газонасиченість ΔP – приріст тиску у напускній системі мас-спектрометра стосовно його початкового значення $1 \cdot 10^{-3}$ Па унаслідок вивільнення летких компонентів, а також відносну водонасиченість C_{H_2O} – відсотковий вміст пари води (поглинач – P_2O_5) у загальному об'ємі летких компонентів, вивільнених під час механічного подріб-

нення проби мінералу з групою включень (закритих пор) у високому вакуумі ($4 \cdot 10^{-5}$ Па) у ступці (спеціальній вставці з плоскопаралельними твердосплавними поверхнями) і подальшого надходження вивільненого газу в іонізаційний простір датчика мас-спектрометра.

Прожилкова мінералізація вугленосних відкладів. Дослідження виконували з метою доповнення даних про параметри мігрувальних флюїдних систем у Львівському палеозойському прогині [13]. Це виявилось можливим на одному з розрізів у північній частині родовища – у верхній частині нижньої лагунно-морської вугленосної підформації – за св. 7428 (інтервал глибини 720–810 м) (рис. 1, 2) [23]. Тут обмежено поширені теригенні псаміто-алевритові породи, натомість значно розвинуті глинисті й карбонатні відклади; вміст вапняків, зокрема, досягає 95 % [11]. Вугленосність порівняно низька [22].

Латеральні прожилки приурочені, головню, до тих частин розрізу, у яких переважають вапняки і які залягають над пластами вугілля робочої потужності v_6 іваноцької та n_0^6 і n_1^0 лишнянської світ паралельно до шаруватості вмісної осадової товщі (рис. 3). Товщина прожилків зрідка перевищує 1 мм. На контакті їх з породою трапляються дзеркала ковзання (рис. 4) як доказ тектонічної активізації в межах родовища. Водночас нема вертикальної (субвертикальної) тріщинуватості й продуктів її заліковування типу прожилків і вкраплень.

У мінеральному складі прожилків, за даними рентгенофазового аналізу (аналітик Я. Яремчук), наявний, головню, кальцит (рис. 5), зрідка з доломітом, домішки – кварц, марказит (табл. 1). Це свідчить про формування мінералізації за умов кислого відновного середовища.

За даними мас-спектрометричного хімічного аналізу (табл. 2) (аналітик Б. Сахно, мас-спектрометр МСХ-3А), у складі летких компонентів флюїдних включень у кальциті латеральних прожилків азот (65,8–76,2 об. %) переважає над CO_2 , метаном і аргоном. Взірці мають низьку відносну газонасиченість (0,07–0,53 Па). Подібним є склад газу у вмісній породі, об. %: N_2 – 86,1, CH_4 – 12,2, Ar – 1,7, її газонасиченість також низька (0,80 Па). Натомість серед летких компонентів флюїдних включень у кварці, сидериті й кальциті вертикальних прожилків з порід Любельського родовища (див. табл. 2) переважають метан і його перші гомологи – відповідно, 82,2–87,5 і 5,2–12,1 об. %, а відносна газонасиченість дуже висока – 4,0–31,1 Па [13].

На підставі наведеного можна зробити висновок, що на етапах післяседиментаційного мінералогенезу під час формування прожилкової мінералізації в зонах розломів типу Белз-Милятинської зони насувів [6] були умови для припливу вуглеводневмісних флюїдів по системах вертикальних (субвертикальних) тріщин, розвинених у таких нафтогазопровідних розривних порушеннях глибинного закладення. У межах впливу цього абіогенного глибинного високотемпературного флюїду [14] на прилеглих ділянках осадових порід були умови для розкладання органічних решток по вугільному ряду з утворенням вугільних пластів [19]. Релікти флюїду збереглись чи оклюдовані вугіллям у герметично добре мінералізованому з покрівлі вугільному пласті або капсульовані у дефекти – флюїдні включення й закриті пори новоутворених мінералів і порід вертикальних прожилків у вільному стані, де перебувають під аномально високим тиском, що підтверджено термодинамічними розрахунками [21].

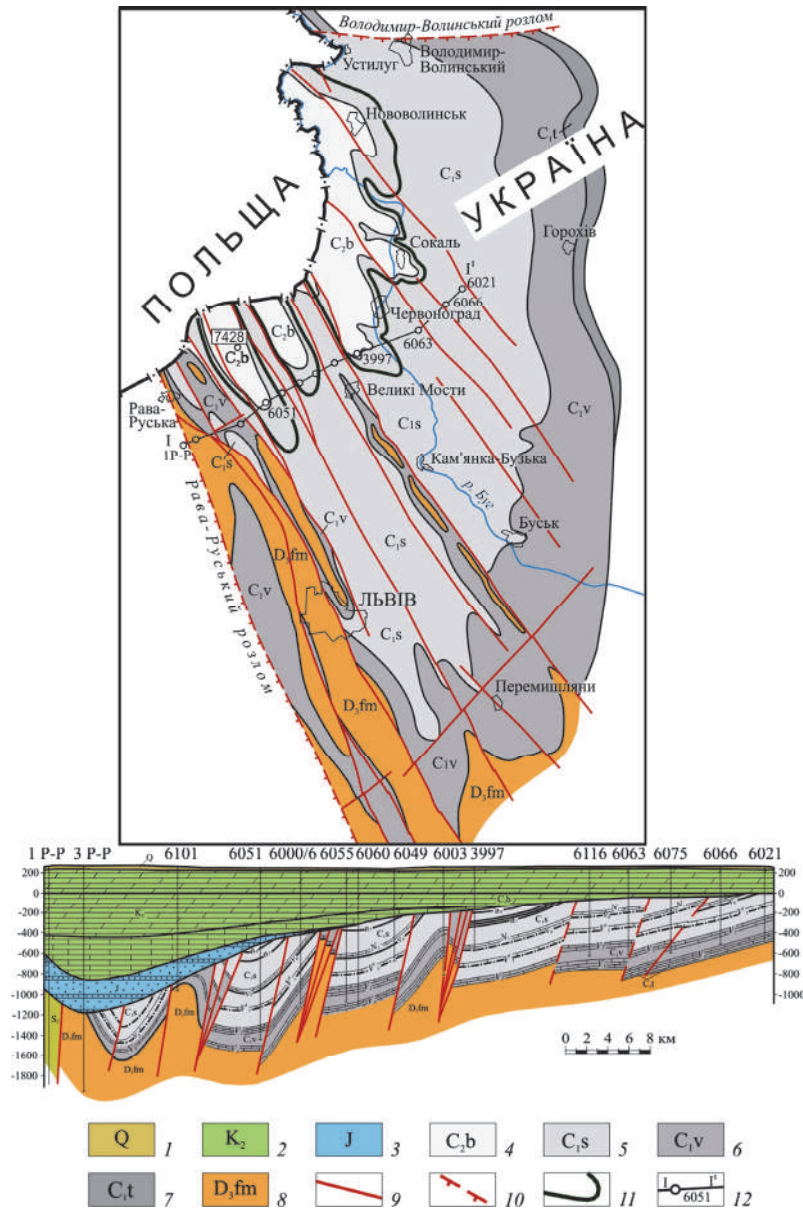
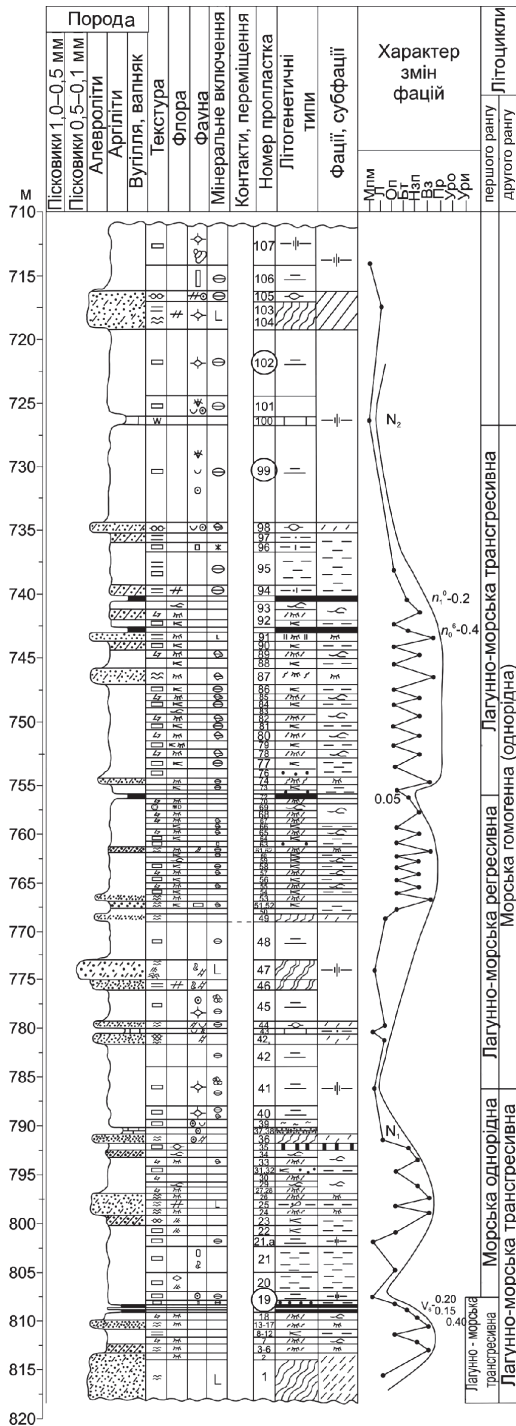


Рис. 1. Схематична геологічна карта і геологічний розріз ЛВБ

(склав М. Матрофайло [23]):

1–3 – відклади мезозою і кайнозою; 4–7 – породи середнього карбону (4 – башкирський ярус, нижній відділ, 5 – серпухівський ярус, 6 – візейський ярус, 7 – турнейський ярус); 8 – відклади верхнього девону; 9 – розривні порушення; 10 – регіональні розломи; 11 – контур промислової вугленосності; 12 – лінія геологічного розрізу з номерами бурових свердловин. Прямокутником позначено св. 7428, у якій розкрито вугленосні відклади з прожилковою мінералізацією латерального типу.

Рис. 2. Будова частини розрізу кам'яновугільної товщі з латеральними прожилками, складеними, головно, кальцитом. Любельське родовище, свердловина 7428 [23]. Номер прошарку в кружечку – місце відбирання проби.



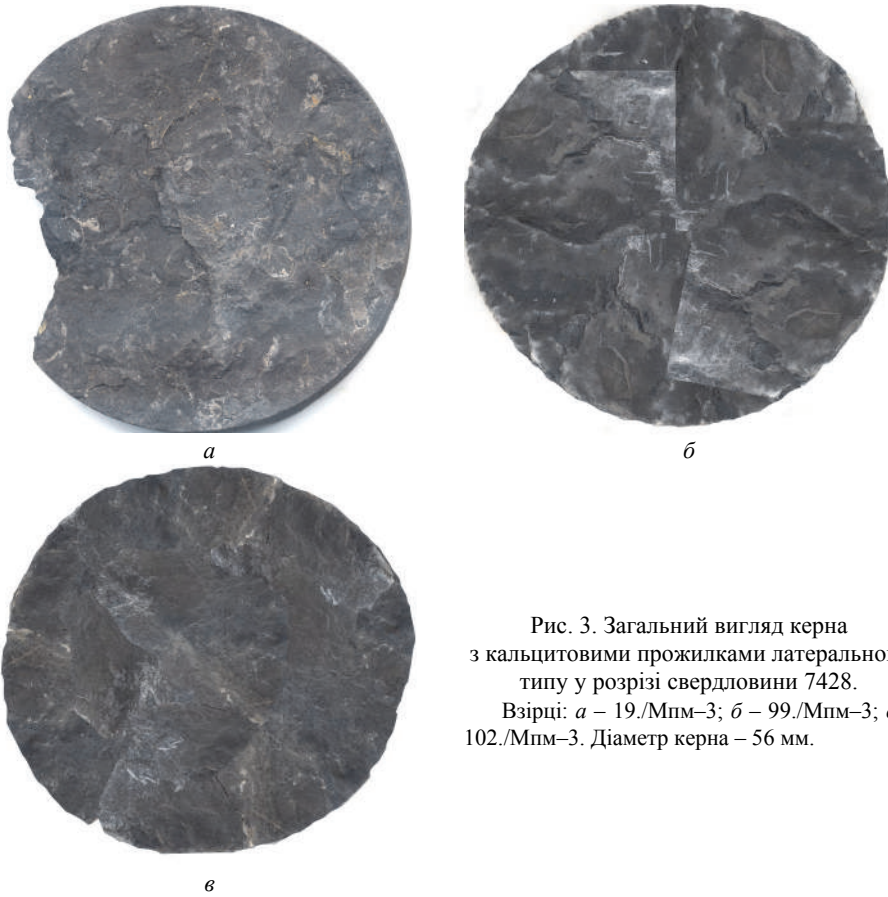


Рис. 3. Загальний вигляд керна з кальцитовими прожилками латерального типу у розрізі свердловини 7428.

Взірці: *a* – 19./Мпм–3; *b* – 99./Мпм–3; *v* – 102./Мпм–3. Діаметр керна – 56 мм.



Рис. 4. Дзеркала ковзання на контакті прожилків з вмісним вапняком.

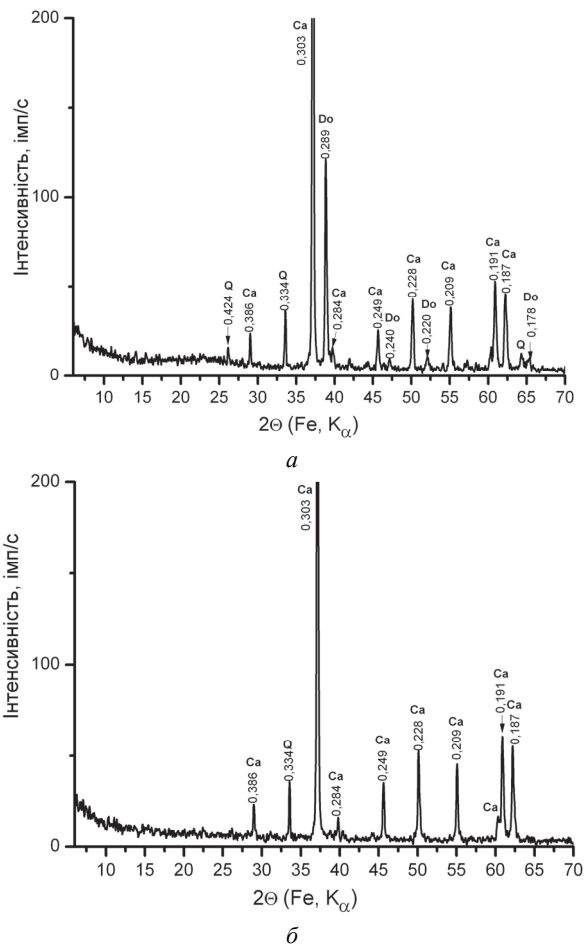


Рис. 5. Дифрактограми кальциту з латеральних прожилків у вугленосних шарах:
a – взірець 19./Мпм-3; *б* – взірець 99./Мпм-3; Са – кальцит; До – доломіт; Q – кварц.

Водночас у ході утворення кальциту латеральних прожилків флюїдне середовище мало неуглеводневий склад і низьку газонасиченість, що свідчить про умови кристалізації мінералу, на які незначно впливали глибинні чинники. Утворення води, а також азоту й CO_2 за невисокого (головно, літостатичного) тиску відбувалося за механізмом, запропонованим у [21].

Отже, наявна принципова відмінність у складі флюїдних післяседиментогенних палеосистем, представлених, з одного боку, углеводневмісними флюїдами з високою газонасиченістю, а з іншого, – флюїдами неуглеводневого складу і з невисоким тиском, тобто післяседиментаційні зміни порід у межах Любельського родовища, як і в інших вуглепородних масивах ЛВБ, відбувалися за участю різних за складом, можливо, просторово і часово розділених флюїдних систем, сформованих завдяки флюїдно-латеральним перетіканням та надходженню висхідних флюїдних палеопотоків глибинної дегазації [15].

Таблиця 1

Мінеральний склад латеральних прожилків у вугленосних шарах
Любельського родовища (св. 7428) за даними дифрактометричного аналізу

Глибина відбирання взірця та його номер	Умови залягання	Мінерали	
		головні	домішкові (сліди)
722 м, № 102./Мпм-3	Над пластами вугілля робочої потужності n_0^6 і n_1^0 лишнянської світи серпухівського ярусу карбону	Кальцит	Кварц, марказит
730 м, № 99./Мпм-3		Кальцит	Кварц
808 м, № 19./Мпм-3	Над пластами вугілля робочої потужності v_6 і ваницької світи серпухівського ярусу карбону	Кальцит, доломіт	Кварц

П р и м і т к и: дифрактометр АДП-2.0, FeK_{α} -випромінювання, Mn-фільтр; умови знімання: $I = 14$ мА, $U = 34$ кВ, швидкість руху лічильника – 2 град/хв. Аналітик Я. Яремчук (рентгенівська лабораторія відділу геохімії осадових товщ нафтогазоносних провінцій ІГГК НАН України).

Таблиця 2

Порівняльна характеристика складу легких компонентів флюїдних включень у мінералах латеральних і вертикальних прожилків з вугленосних шарів Любельського родовища за даними мас-спектрометричного хімічного аналізу

Номер аналізу	Мінерал	Компоненти, об. %					ΔP , Па	C_{H_2O} , об. %
		CO ₂	N ₂	CH ₄	C _n H _{2n+2}	Ar		
Латеральні прожилки, св. 7428								
1	Кальцит	23,8	76,2	–	–	–	0,07	+
2		28,8	71,2	–	–	–	0,07	+
3		4,6	65,8	29,0	–	0,6	0,53	–
4	Вмісна порода	–	86,1	12,2	–	1,7	0,80	+
Вертикальні прожилки [13]								
5	Кварц	0,9	1,3	87,5	10,8	–	16,4	4,0
6		0,9	2,9	84,1	12,1	–	17,0	–
7	Сидерит	12,0	0,7	82,1	5,2	–	4,0	14,3
8	Кальцит	1,1	2,3	84,7	11,9	–	31,1	50,0

П р и м і т к и: 1 – гл. 722 м, взірець 102./Мпм-3; 2 – гл. 730 м, взірець 99./Мпм-3; 3 – гл. 808 м, взірець 19./Мпм-3,а; 4 – гл. 808 м, взірець 19./Мпм-3,б; 5 – св. 7033; 6 – св. 7285; 7, 8 – св. 7285, гл. 1075,6 м; ΔP , Па – відносна газонасиченість; C_{H_2O} , об. % – відносна водонасиченість. Аналітик Б. Сахно (лабораторія мас-спектрометричного хімічного аналізу відділу геохімії глибинних флюїдів ІГГК НАН України, мас-спектрометр MSX-3A).

З огляду на це суттєво різними були й джерела Ca^{2+} кальцитоутворювальних флюїдів та механізми формування прожилкової кальцитової мінералізації: привнесення Ca^{2+} глибинним високотемпературним флюїдом у складі “вапняного” молока (CH₄, Ca(OH)₂, CO₂, H₂O) [18] у разі утворення вертикальних і субверти-

кальних прожилків та вилучення Ca^{2+} із вмісних карбонатних шарів у випадку формування латеральних прожилків.

Вуглевмісним відкладам Любельського родовища притаманна низька природна газонасиченість: до $1 \text{ м}^3/\text{т}$ у верхній частині розрізу і $5\text{--}10 \text{ м}^3/\text{т}$ – у нижній (нижче від пласта v_6) [1, 22], незважаючи на її загальне збільшення з півночі на південь по території ЛВБ [2]. Якщо на півночі на вугілля односторонньо впливали регіональні метаморфічні чинники, зумовлені підняттям та опусканням домезозойської структури під дією, головню, вертикальних сил, то на півдні до регіонального метаморфізму “додавався” динамометаморфізм – завдяки посиленню горизонтального тиску (унаслідок дії тангенціально скерованих сил) з боку Праккарпат [17]. Це сприяло формуванню коксівного вугілля й водночас – інтенсифікації післяседиментогенних процесів у вуглевмісних породах, під час яких виділявся Ca^{2+} і відбувалось заліковування латеральних тріщин прожилковою кальцитовою мінералізацією.

Досліджена територія розташована між двома системами розломних зон – Бутин-Хлівчанською та Нестерівською (Жовківською), які, на відміну від Белз-Мілятинської, можливо, не досягали фундаменту, у них не було умов для припливу глибинних вуглеводневмісних флюїдів. Наявні дрібноамплітудні порушення заліковувалися глинистим матеріалом, тому міграція газів з горизонтів, що залягають нижче, була або утруднена, або взагалі неможлива [12]; як наслідок, у їхніх межах вертикально-міграційні процеси виявлялися слабо.

Крім того, саме інтенсивна тектонічна порушеність усієї продуктивної товщі Любельського родовища (і вертикальна, і латеральна), а також наявність в її покрівлі грубоуламкових юрських відкладів зумовили активну дегазацію товщі, деметанізацію більшості промислових вугільних пластів [20] і переважно вплив вуглеводневмісних флюїдів, які незначно збереглися лише у флюїдних включеннях у мінералах і закритих порах порід, що вміщують вертикальні (субвертикальні) прожилки [13]. Це разом з низькою сучасною природною газонасиченістю [1, 22] дає підставу вважати досить малою вірогідність виникнення викидонебезпечних явищ, а, отже, помірні ризики під час розробки вугільних пластів у майбутніх шахтах на родовищі. Тільки треба буде звертати увагу на зони тектонічних порушень чи поперечних розломів, де зафіксовано збільшення, інколи аномальне, природної газонасиченості [1].

Отже, цілеспрямовані дослідження вугленосних верств Любельського родовища на одному з типових розрізів його північної частини дали змогу виявити значний розвиток прожилкової мінералізації латерального типу. Латеральні прожилки залягають над пластами вугілля v_6^0 , n_0^6 та n_1^0 у вмісній осадовій товщі паралельно до її шаруватості. У їхньому мінеральному складі переважає кальцит, зрідка з доломітом, наявні кварц і марказит, що свідчить про кисле відновне середовище мінералогенезу.

У складі летких компонентів флюїдних включень у кальциті азот переважає над CO_2 і метаном. Взірці мають низьку відносну газонасиченість. Водночас у складі летких компонентів флюїдних включень у кварці, сидериті й кальциті прожилків у залікованих вертикальних (субвертикальних) тріщинах домінують метан і його перші гомологи, а відносна газонасиченість дуже висока. Це свідчить про принципову відмінність флюїдних післяседиментогенних палеосистем,

суттєво різні джерела Ca^{2+} кальцитоутворювальних флюїдів та механізми формування прожилкової кальцитової мінералізації під час утворення вертикальних (субвертикальних) і латеральних прожилків заліковуванням тріщин відповідного типу у вугленосних відкладах.

Отримані матеріали щодо фізико-хімічної природи і просторово-часової послідовності прояву флюїдів сприятимуть уточненню моделі післяседиментаційного мінералогенезу у вуглепородних масивах ЛВБ і, отже, передбаченню можливих викликобезпечних явищ у проєктованих шахтах Південно-Західного вугленосного району, розроблянню і вживанню ефективних заходів щодо їхнього попередження.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Вугленосність і розподіл вугільних газів у розрізі нижнього карбону Любелського родовища Львівсько-Волинського басейну / І. Бучинська, П. Явний, І. Книш, О. Шевчук // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2011. – № 3–4 (156–157). – С. 57–67.
2. Газоносність відкладів кам'яновугільного віку Львівсько-Волинського басейну / М. Павлюк, І. Дудок, І. Наумко [та ін.] // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2008. – № 4. – С. 11–20.
3. Зінчук І. Мінералогічні особливості та стадійність формування прожилкових утворень в осадовій товщі Львівського палеозойського прогину / І. Зінчук, В. Калюжний, І. Наумко // Мінерал. зб. – 2002. – № 52, вип. 2. – С. 132–137.
4. Зінчук І. Типізація включень у мінералах та її роль у відтворенні особливостей міграції вуглеводнево-водних палеофлюїдів у північно-західній частині Львівського палеозойського прогину / І. Зінчук, В. Калюжний, І. Наумко // Геологія горючих копалин України : міжнар. наук. конф. : тези доп. – Львів, 2001. – С. 95–96.
5. Зінчук І. М. Про закономірності поширення вуглеводневих газів в осадовій товщі Львівського палеозойського прогину (за включеннями у мінералах) / І. М. Зінчук, В. А. Калюжний, І. М. Наумко // Нафта і газ України. – Івано-Франківськ : УНГА, 2000. – Т. 1. – С. 114–115.
6. Использование гидрохимических ореолов и жидких включений в минералах для оценки нефтегазопроводности глубинных разломов / В. А. Калюжный, В. М. Щепак, Г. М. Гигашвили [и др.] // Закономерности образования и размещения промышленных месторождений нефти и газа. – Киев : Наук. думка, 1975. – С. 269–272.
7. Каменные угли Львовско-Волынского бассейна / [Под ред В. З. Ершова]. – Львов : Вища школа ; Изд-во Львов. ун-та, 1978. – 176 с.
8. Львовско-Волынский каменноугольный бассейн. Геолого-промышленный очерк / [М. И. Струев, В. И. Исаков, В. Б. Шпаков и др.]. – Киев : Наук. думка, 1984. – 272 с.
9. Калюжный В. А. Основы учения о минералообразующих флюидах / В. А. Калюжный. – Киев : Наук. думка, 1982. – 240 с.

10. Комплексне освоєння газовугільних родовищ України на основі потокових технологій буріння свердловин / [В. М. Мойсишин, І. М. Наумко, В. І. Пелипець та ін.]. – К. : Наук. думка, 2013. – 308 с.
11. Корреляція карбонових угленосних формацій Львовсько-Волинського и Люблинського басейнів / [В. Ф. Шульга, А. Здановски, Л. Б. Зайцева и др.]. – Киев : Варта, 2007. – 428 с.
12. Критерії газонасності вугільних покладів південно-західної частини Львівсько-Волинського басейну / В. І. Узюк, Є. С. Бартошинська, С. І. Бик, П. М. Явний // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2003. – № 1. – С. 114–120.
13. Леткі компоненти флюїдних включень у мінералах жильно-прожилкових утворень перспективно нафтогазоносних товщ Львівського палеозойського прогину / І. М. Зінчук, І. М. Наумко, В. А. Калюжний, Б. Е. Сахно // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2003. – № 2. – С. 18–27.
14. Наумко І. 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.
15. 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 / Наумко Ігор Михайлович. – Львів, 2006. – 52 с.
16. Наумко І. М. Підсумки та перспективи досліджень термобарометрії і геохімії палеофлюїдів літосфери (за включеннями у мінералах) / І. М. Наумко, В. А. Калюжний // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2001. – № 2. – С. 162–175.
17. Особливості геологічної будови та нафтогазоносність Львівсько-Люблинського прогину / М. Павлюк, Б. Різун, А. Медведєв [та ін.] // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2009. – № 1 (146). – С. 5–17.
18. Сворень Й. М. Надра Землі – природний фізико-хімічний реактор / Й. М. Сворень, І. М. Наумко // Доп. НАН України. – 2009. – № 9. – С. 138–143.
19. Сворень Й. М. Термобарометрія і геохімія газів прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах нафтогазоносних областей і металогенічних провінцій: фізико-хімічна модель формування вугільних пластів / Й. М. Сворень, І. М. Наумко // Доп. НАН України. – 2009. – № 11. – С. 116–120.
20. Сокоренко С. Особливості газонасності вугільного пласта v_6 Львівсько-Волинського басейну і перспективи використання метану / С. Сокоренко, І. Костик, В. Узюк // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2009. – № 2 (147). – С. 19–30.
21. Чекалюк Э. Б. Предельные давления генерации угольных газов в процессе метаморфизма углей / Э. Б. Чекалюк // Геология и геохимия горючих ископаемых. – Киев : Наук. думка, 1990. – Вып. 74. – С. 1–4.
22. Явний П. Оцінка метанонасності вугленосної товщі Львівсько-Волинського басейну / П. Явний, І. Бучинська // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2012. – № 3–4 (160–161). – С. 17–28.

23. Shulga V. Coal-bearing formation of the Lviv-Volyn coal basin : Field Trip Guide of the 7th European Coal Conference / V. Shulga, S. Byk, I. Dudok. – Lviv, 2008. – 60 p.
24. Zinchuk I. Mineralogical peculiarities and forming conditions of veinlet mineralization in the Palaeozoic sedimentary series of Carpathian foreland / I. Zinchuk, V. Kalyuzhnyi & I. Naumko // Mineral Sciences in Carpathians : 2nd Intern. Conf. : abstracts. – Szeged, Hungary, 2003. – P. 118.

*Стаття: надійшла до редакції 09.06.2016
прийнята до друку 05.09.2016*

CONDITIONS OF VEINLET MINERALIZATION FORMATION IN COAL-BEARING ROCKS OF LYUBELSKIE DEPOSIT (LVIV-VOLYN COAL BASIN)

M. Zubyk, I. Naumko, B. Sakhno, Ya. Yaremchuk

*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NASU,
3a, Naukova St., 79060 Lviv, Ukraine
E-mail: igggk@mail.lviv.ua
naumko@ukr.net*

We investigated veinlet mineralization in Carboniferous sediments of the Lyubelske deposit (Lviv-Volyn coal basin), located within the Lviv Palaeozoic trough. One of the typical sections in the Northern part of the deposit has been studied in detail. Our goal is to complement the available data on the parameters of migrating fluid paleosystems in the trough.

Main industrial reserves and prognostic resources of coal at the deposit are concentrated in 12 coal seams; most of them has an average capacity of from 0.73 to 1.50 m, and the seams n_7^b , n_7^h and n_7 – 1.5–1.6 m, but they are located in the southern part of the deposit deeper than the main part of the basin, up to 600–1200 m. Geological section of the deposit is as complete as possible, because it occurs in the deepest part of the Lviv-Volyn coal basin: Devonian terrigenous-carbonate deposits, Carboniferous coal-bearing sediments, Jurassic rocks of the diverse composition, terrigenous-carbonate and carbonate rocks of the Cretaceous and Quaternary sand-clay deposits.

The lateral veins occur above the coal seams v_6^0 , n_0^6 and n_1^0 in host rocks, and they are parallel to their bedding. According to X-ray diffraction, calcite dominates in veins composition, sometimes with dolomite and there are also quartz and marcasite. This indicates the formation of mineralization in acidic reduction environment. The results of mass-spectrometric chemical analysis showed that the nitrogen (65.8–76.2 vol. %) prevails among the volatile components of fluid inclusions in calcite, there are also CO₂ and CH₄. Relative gas-saturation of samples is low – to 0.07–0.53 Pa.

As part of the vertical streaks are revealed quartz, siderite, calcite, etc. Among the volatile components of fluid inclusions in these minerals, methane and its first homologues dominate (respectively, 82.2–87.5 and 5.2–12.1 vol. %), and the relative gas-saturation of the samples is very high – 4.0–31.1 Pa.

It is concluded that at the stages of post-sedimentary mineral formation (during the formation of veinlet mineralization) in fault zones the conditions existed for the inflow of carbohydrate-containing fluids through the systems of vertical or subvertical joints. Such joints are developed in the deep oil-gas-conductive dislocations, such as Belz-Mylyatynska zone of overlaps. Within the influence of abiogenic deep-seated high-temperature fluid there were the conditions in adjacent sections of sedimentary rocks for the decomposition of organic residues with the formation of coal seams. Fluid relics preserved or have been occluded by coal in a tightly well-mineralized from the roof coal seam, or they were encapsulated in defects (fluid inclusions) and closed pores of the newly formed minerals of vertical veinlets in the free state, where are under abnormally high pressure. At the same time during formation of calcite of lateral veinlets, the fluid environment had non-hydrocarbon composition and low gas-saturation. This proves that the deep factors have very little impact on the conditions of calcite crystallization.

So there were two fundamentally different fluid post-sedimentary paleosystems; the sources of Ca^{2+} of calcite-forming fluids were also different, as well as the mechanisms of vertical and lateral veinlets formation.

The obtained data will contribute to refining the model of post-sedimentary mineral formation in coal-rock masses of the Lviv-Volyn coal basin.

Key words: fluid inclusions, volatile components, veinlet mineralization, coal-bearing deposits, Lyubelske deposit, Lviv-Volyn coal basin.

УДК 552.55+550.41+553.98(477.8)

ВУГЛЕВОДНІ ТА ГЕОХІМІЯ МІНЕРАЛЬНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ КРЕМНЕЗЕМУ В ПОРОДАХ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ

Г. Петруняк

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

Стратифікований розподіл вуглеводнів в осадових породах кременисто-мергелястого горизонту еоцен-олігоценного віку свідчить про перетворення кремнезему в різні мінеральні форми (опал, халцедон, кварц, кристобаліт) на стадіях сингенезу, діагенезу, епігенезу за умов елізійного гідродинамічного режиму. Ореоли розвитку гідротермального кварцу, мармароських “діамантів”, карбонатних мінералів зумовлені висхідним інфільтраційним режимом флюїдів і нафти, що супроводжувалось диференціацією нафти в породах та мінеральних індивідах.

Ключові слова: вуглеводні, кремнезем, мармароські “діаманти”, мінералоутворення, літогенез, геохімія, Українські Карпати.

У Карпатській нафтогазоносній провінції мінеральні перетворення кремнезему з участю вуглеводнів визначені геохімічними процесами літогенезу та гідротермальною діяльністю.

За вмістом породоутворювальних компонентів біогенного походження ($\text{SiO}_{2\text{орг}}$, $\text{CaCO}_{3\text{орг}}$, $\text{C}_{\text{орг}}$) І. Попп виділив [11] три головні літолого-геохімічні типи крейдово-палеогенових відкладів. Дослідник зосередив увагу на детальному вивченні порід третього типу – утворень з підвищеним вмістом $\text{SiO}_{2\text{орг}}$ і $\text{C}_{\text{орг}}$ в осадовій товщі нижньої крейди й олігоцену. З використанням цих даних ми розглядаємо геологічні події у вузькому стратиграфічному інтервалі зміни одного тектоно-седиментаційного циклу іншим.

Крейдові відклади. У межах Чорногірської зони ми детально дослідили межу переходу чорних бітумінозних кременистих відкладів у червоноколірні на ділянках виділених стратотипів шипотської світи (K_1sp) по р. Сучава (с. Шипот) і яловецької світи (K_2jl) по потоку Яловець (с. Яловичора). Люмінесцентним аналізом у штучних пробах глинисто-кременистих конкрецій з сульфідами, пірит-марказитових жовен, радіоляритів, форамініферових вапняків, пісковиків і карбонатних прожилків зон дроблення [10] вуглеводнів не виявлено. Однак наявність у покрівлі шипотської світи пірит-марказитових жовен з прозорим безбарвним кварцом свідчить про геохімічні умови пізнього діагенетичного мінералоутворення в регіональному плані.

По р. Лазещина товща яловецької світи складена перешаруванням червоноколірних аргілітів та чорних бітумінозних аргілітів, переповнених кулястими

пірит-марказитовими агрегатами, у яких спочатку відбувалось заміщення фауни кварцом, а пізніше – сульфідами.

У зоні прояву локального динамометаморфізму (с. Яловець) породи яловецької світи пронизані безсистемними січними прожилками білого кальциту з мікроскопічними згустками високозалізистого хлориту та пізнішим кварцом. Окремі прошарки алевролітів на контакт з породою та кальцитові прожилки містять виділення халькозину ниткоподібного обрису.

Еоцен-олігоценова товща – це складне з літолого-фаціального погляду утворення, якому притаманний нерівномірний розподіл керогену, нафти і мінеральних форм кремнезему (опал, халцедон, кристобаліт, кварц, мармароські “діаманти”). Ми вивчали цю товщу в Добротівській антикліналі, а також у Бориславо-Покутській, Скибовій та Сілезькій зонах.

До покрівлі відкладів бистрицької світи еоцену (в основі містить строкатий горизонт) приурочені прошарки насичених нафтою глин потужністю 0,1–0,3 м, підпорядковані загальному процесу ритмоутворення. Ця обставина ускладнює з’ясування джерела нафти в породі, тим більше, що в фаціально спряженому з ним потужному горизонті туфів нема навіть слідів наявності вуглеводнів. Глини темно-сірі, подібні на аргіліти, некарбонатні, слабко звожуються, у разі удару розсипаються на жорстку з запахом нафти.

У с. Соколівка трапляються лінзочки гравелітів на опаловому цементі, просякнуті вуглеводнями (рис. 1). Гравеліти зеленкуваті, складені зернами філітів, кварц-хлоритових сланців, зрідка – кварциту. Цемент опаловий, ізотропний, згустково-базальний і дотику, містить дрібні уламки кутастого кварцу. Потужність гравелітів – 5–12 см. У січних кальцитових прожилках рожеватого кольору повсюдно наявні вуглеводні й поодинокі кубічні кристали піриту.

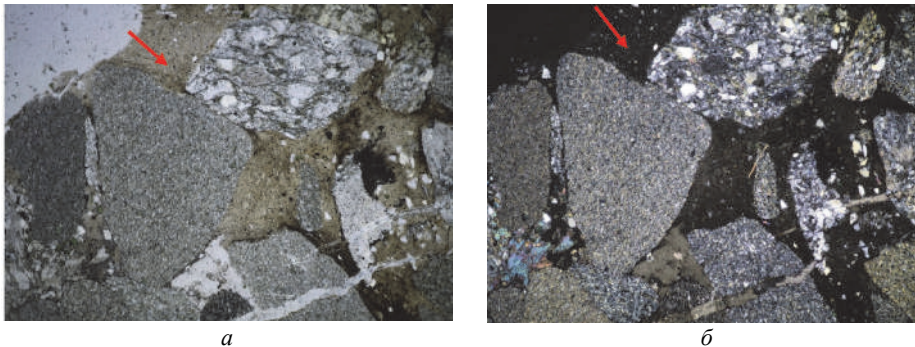


Рис. 1. Нафтонасичений згустковий опаловий цемент гравеліту, с. Соколівка, $\times 3,7$:
а – без аналізатора; б – з аналізатором.

Нафтонасичені глини перекриті горизонтом так званого бориславського пісковика з базовим пісковиком в основі (від нуля до 5 м). Цей пісковик складений кутастими уламками кварцу, глауконіту, поодинокими зернами турмаліну; цемент глинистий, глинисто-карбонатний, плівковий; у підшві наявні згустки колофану і хлор-апатиту. Часто пласт розшарований поверхніями конседиментаційного перемивання, на поверхні підшви виявлено сліди повзання організмів (рис. 2). Окремі ділянки базового пісковика метасоматично заміщені кварцом і

халцедоном зі збереженням текстури (рис. 3) та первісного об'єму породи. На поверхні відколу трапляються чорні затверділі "галузки" нафти.



Рис. 2. Поверхня підшви базового пісковіку зі слідами повзання організмів, північне крило антикліналі Карматура, с. Пістинь.



Рис. 3. Підшва метасоматично окварцьованого пісковіку з частково кородованими і збереженими ходами повзання організмів, гора Під Каменем, с. Старі Кути.

На схилах гори Під Каменем (с. Старі Кути) у вимоїнах, скельних виступах, у бортах лісових доріг на контакті базового пісковіку з підстильними глинами метасоматичних змін не виявлено. З наближенням до основи кременисто-мергелястого горизонту менілітової світи в пластах пісковіків з нафтою з'являються ограновані кластичні зернятка кварцу.

Кварцитоподібні пісковіки й алевроліти неодноразово відшукували в керні порід нафтових родовищ Борислава [14] та Долини [2, 12].

Кременисто-мергелястий горизонт потужністю до 5 м має двочленну будову: нижня частина складена тонкоритмічним чергуванням прошарків чорних кременів, а верхня – вапняками й мергелями (рис. 4). У деяких розрізах потужність горизонту зростає до 40 м. У чорних кременях січні прожилки часто складені халцедоном, кварцом, кристобалітом та його тонковолокнистими радіально-променевими агрегатами. Поверхня прошарків кременів укрита монтморилонізованими пірокластами, з нагромадженнями відбитків луски і скелетів риб (наслідок танатоценозу). Окремі ділянки ритмолітової будови складені тонким чергуванням смужок (до 1 мм) кремнезему і карбонатів, які засвідчують первинний стан літифікованої колоїдної маси осаду. Потовщені прошарки (до 45 см) складені подібною до опоки масою карбонатів зі згустками кремнезему. У карбонатній частині горизонту вапняки часто поступаються мергелям.

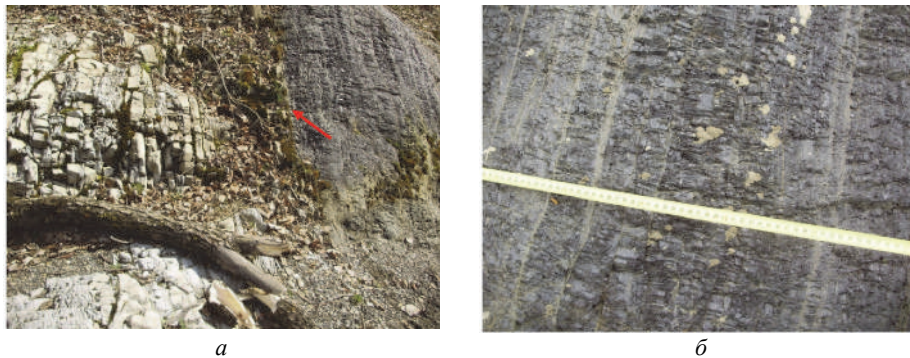


Рис. 4. Контакт кременів і пелітоморфних вапняків на р. Пістинька, північне крило антикліналі Карматура (а) та фрагмент нашарування силіцитової частини розрізу (б).

Окремі прошарки силіцитів (фтанітів) покриті присипкою вулканічного скла; за технічними властивостями вони близькі до *новакуліту* з рисами, які перевищують арканзаський камінь.

У сусідніх тектонічних одиницях Покутських Карпат, Скибовій та Сілезькій зонах розрізи кременисто-мергелястого горизонту відрізняються за будовою та літологічним набором порід, які відображають усі стадії літогеохімічних перетворень – сингенез, діагенез та епігенез. У кременистій частині елементи ритмів несталі, карбонатно-силіцитового складу, деформовані внаслідок конседиментаційного перегрупування і сповзання незатверділого осаду. У с. Бабче кременистий горизонт складений головно прошарками білих вулканічних туфів. Якщо побудувати кореляційний ряд від крайнього збагачення горизонту пірокластичним матеріалом до суто силіцитового компонента, то з формаційного погляду виявляється значна просторова віддаленість між екологічною нішею розквіту бентосу й центрами ефузивної діяльності. У багатьох місцях горизонт наскрізь пронизаний нептунічними дайками, що складені уламковим кварцом на халцедоновому цементі з поодинокими зернами глауконіту й піриту.

У праці [7] описано залежність ступеня розкристалізації кремнезему халцедонолітів від вмісту в них органічної речовини. Ми виконали диференціальне нагрівання халцедонолітів, яке засвідчило наявність чітких екзопіків у температурному інтервалі 360–570 °С; різнобарвні взірці халцедонолітів за $T = 600$ °С

стають чорними, з'являється кірочка яскраво-червоного кольору. Нагрівали також монофракції кальциту, доломіту і кварцу з різних структурно-фаціальних зон регіону. Процес супроводжується їхнім суцільним почорнінням, а так званий кальцит-медовик з околиць Львова бездимно вигорає з утворенням білого порошку. Під час розчинення карбонатних порід описуваного горизонту (особливо алохтонних стяжін) у кислотах вивільняються вуглеводні різноманітного складу з запахом нафти.

В окремих літологічних відмінах порід зафіксовано наявність V і U (кларк концентрації невисокий), а скелети риб на контактах з силіцитовою масою мають підвищену радіоактивність.

Мармароські “діаманти” і гідротермальний кварц. Мармароські “діаманти” – це кристали кварцу, постійно орієнтовані до субстрату гранню призми, високої прозорості, з незвичною світловою грою. За даними Й. Токарського [21] та О. Матковського [8], це зумовлено блоковою будовою індивідів, а за нашими даними – також наявністю по зонах росту тонких плівок вуглеводнів і включень нафти. Такий кварц не є рідкістю, його виявили в Донецькому басейні, на Кримському півострові, у Словаччині, а в Ломбардії його називають *Lombardische Diamanten* [20].

Нині приділяють особливу увагу проявам різноманітної мінералізації в Карпатському регіоні. Переважна більшість дослідників розглядає їх у тісній генетичній кореляції з вуглеводнями [5, 15, 16, 18], а Л. Архипова [1] зачислила їх до утворень парагенетичної асоціації з кальцитом. Розбіжності в обґрунтуванні генетичного зв'язку вуглеводнів з процесами мінералоутворення зумовлюють необхідність уточнення розвитку ореолів мармароських “діамантів” і кварцу в різних структурно-фаціальних зонах Українських Карпат.

У Чивчинсько-Рахівському кристалічному виступі мармароські “діаманти” простежено тільки на поверхнях природного відколу в манганових рудах хребта Прелучний, де вони утворюють черепицеподібне покриття з уявними центрами індивідів у масі рудного субстрату. Подібне наростання виявлено на поверхнях виступів кристалічних порід іншого петрографічного складу в Косівській Поляні. У витoku р. Білий Черемош мармароські “діаманти” зафіксовано навхрест простягання Рахівської й Буркутської зон, а в Чорногірській зоні їх нема.

На водозборі р. Тиса розвиток мармароських “діамантів” пов'язують [4] з зоною впливу Рахівсько-Тисенського поперечного розлому. Очевидно, аналогічному структурному контролю підпорядковані ореоли Косівської Поляни й Перкалабу. Зазначимо, що на обстежених нами ділянках межиріччя Чорна Тиса–Білий Черемош між зонами поперечного впливу розломів “діамантів” зовсім нема.

У районі м. Рахів і с. Кваси мармароські “діаманти” завуальовані кальцитовою масою прожилків, а на південно-східних схилах гори Близниця (хребет Свидовець) у висококременистих породах шипотської світи кристали кварцу хоч і містять включення вуглеводнів, та підпорядковані іншому просторовому орієнтуванню щодо субстрату.

На тектонічному контакті Чорногірської зони з Сілезькою в місці злиття Чорної Тиси з потоком Лазещина розвинені рясні кальцитові прожилки. І тільки на північ від нафтового родовища Стебний у січних кальцитових прожилках

товщі перехідної пачки олігоцену з'являються дрібні кристалики мармароських “діамантів”.

У зоні Голятинського підняття ореол розвитку мармароських “діамантів” перевищує 300 км². Між селами Скотарське і Гукливий у скелястому виступі відслонена зона дроблення, залікована безсистемними прожилками кальциту з мармароськими “діамантами”, значним вмістом антраксоліту і графітизованої субстанції, що є звичним явищем у нафтогазоносних провінціях [6, 9, 17]. Виявлені там кристали розміром до 6 мм мають блокову будову, оптично неоднорідні, розташовані серед кальцитової маси в облямівці твердих бітумів, містять дисперсні включення нафти (рис. 5). Утворюють двійники, часто з включеннями мікроскопічних кристалів кварцу, грані яких дають додаткові відблиски в світловій гамі материнського кристала. Цей найбільший ореол розвитку мармароських “діамантів” охоплює територію між селами Голятин і Нижні Ворота в Сілезькій зоні та навіть поширюється на скиби Ружанка й Зелем'янка, він підпорядкований стратиграфо-літологічному контролю (менілітова і кросненська світи).

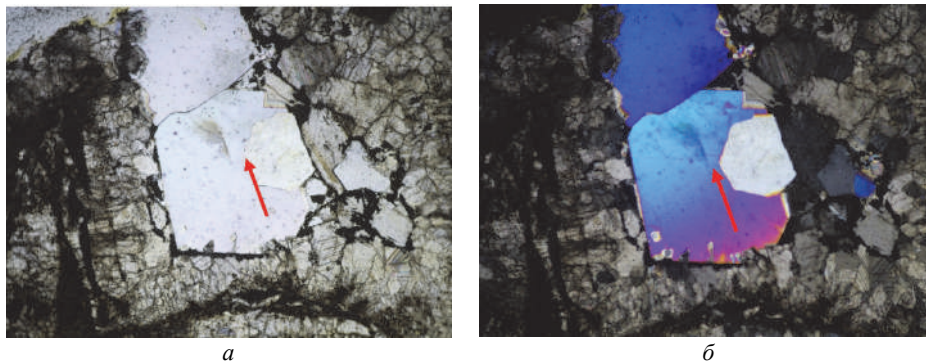


Рис. 5. Мармароські “діаманти” у кальцитовому прожилку з включеннями вуглеводнів, $\times 3,7$:

a – без аналізатора; *б* – з аналізатором.

У басейні р. Лімниця (345 м догори за течією від правої притоки Кузминець), де відслонена пачка темно-сірих слюдистих аргілітів з прошарками вапняків і пісковиків, грані кристалів кварцу в прожилках кальциту покриті тонкими чорними блискучими плівками. Навпроти притоки Щавник (правий борт р. Лімниця) відслонений кременистий горизонт менілітової світи, розбитий серією тектонічних тріщин; тріщини виповнені кристалами кварцу, чорними твердими бітумами і дрібними перистими кристалами чорного кольору, орієнтованими перпендикулярно до субстрату.

Головною ознакою описуваного ореолу є значний вміст порівняно великих добре огранених мармароських “діамантів” за нашаруванням бітумінозних аргілітів перехідної пачки олігоцену. Відомі поодинокі знахідки кристалів кварцу в подібній ситуації серед порід таврійської серії тріасу в Оползневому (Крим) та шипотської світи нижньої крейди в потоці Гостівець (Карпати).

Загалом розвиток епігенетичної мінералізації у вигляді поверхонь відколу, усіяних дрібнокристалічним кварцом, простежено у кременистих відкладах ши-

потської світи, пісковиках ямненської, манявської й менілітової світ, що засвідчує літогеохімічну специфіку первинного складу порід з $C_{орг}$.

У чолі насувів структурних одиниць Сілезької, Скибової і Бориславо-Покутської зон відклади крейди перерізані кальцитовими прожилками без вуглеводнів. І тільки на тектонічному контакті першої та другої лусок Орівської скиби в с. Дора в уламках криноїдей базового гравеліту палеоцену виявлено вуглеводні й поодинокі кристали кварцу в кальцитових прожилках. Униз за течією р. Прут відшукали унікальну прямовисну зону дроблення, зцементовану кальцитом-медовиком зі своєрідною зміною по вертикалі габітусних форм кальциту від білих скаленоедрів з розщепленими вершинами до кривогранних, сплюснених по L_3 ромбоєдрів. У цьому ж напрямі відбувалось фракціонування вуглеводнів від важких до легких.

Зафіксовано значний розвиток мармароських “діамантів” на нафтовому родовищі Слобода Рунгурська (Добротівська антикліналь). Завдяки виробничій діяльності СП “Дельта” тут розкрито глинисті відклади еоцену з прошарками нафтонасичених пісковиків, алевролітів і залізоманганових конкрецій; породи по тріщинах усяні кристалами “діамантів” розміром до 4 мм та кальцитом двох генерацій.

Простір між ореолами розвитку мармароських “діамантів” (до 30 км) – між нафтовими родовищами Стебний (Довжинська антикліналь) і Слобода Рунгурська (Добротівська антикліналь) – заповнений структурними елементами Скибової зони. Порівняно з Голятинським підняттям, у межах якого на початковому етапі виведення осадової товщі з горизонтального залягання нафта і флюїди інфільтрували по вертикальних тріщинах, на родовищах Стебний і Слобода Рунгурська надходження флюїдів і нафти відбувалось у гідродинамічному елізійному режимі.

Включення нафти і флюїдів у кварці повсюдно розташовані окремо. Наявні тверді (антраксоліт, кальцит, кварц), однофазові та дуже рідкісні двофазові включення. Мармароські “діаманти” скрізь орієнтовані призмю до субстрату, що досі не має однозначного пояснення, як і виявлений Є. Вульчиним [3] у відкладах менілітової світи факт досконалої орієнтації глинистих мінералів слюдистого обрису у вигляді “псевдокристалічних” пластинок з N_p , перпендикулярною до площини шаруватості і сланцюватості.

Латеральні ділянки асиметричного окварцювання базового пісковика пов’язані з геохімічною обстановкою елізійного гідродинамічного режиму, за якого йони кальцію і вуглеводнів визначали рухомість $(SiO_4)^{4-}$ та кристалізацію кварцу.

Наявний стратиграфічно-літологічний контроль розподілу вуглеводнів у нафтонасичених глинах бистрицької світи еоцену, базовому пісковика горизонту так званих бориславських пісковиків і, особливо, у кременисто-мергелястому горизонті менілітової світи олігоцену. Аналіз ультрафіолетових спектрів усіх його літологічних відмін (Борислав, Верхне Синьовидне, Битків, Делятин, Покутські Карпати) засвідчує постійну наявність у породах вуглеводнів.

Кварц у вигляді вузеньких смужок виявили серед зігнутих видовжених зерен самородної сірки з озокеритом у м. Трускавець [7], а на Старуні (у болоті жерла свердловини з $Eh = -94$ мВ і $pH = 7,15$) – зародки голчастих кристаликів кварцу

в асоціації з гейлюситом і уламками піриту, що покриті розетками піротину. На цій підставі можна точніше визначити геохімічні параметри їхнього зародження. Важливу роль у цьому разі відіграють концентрація та катіонно-аніонний склад розсолів. Наприклад, наявність високих концентрацій сульфат-іонів зумовила утворення твердої відміни озокериту – бориславіту, який, на відміну від інших, люмінесціює в УФ-спектрі. Багато генетичних різновидів кремнезему і навіть кварцовий цемент золотоносних конгломератів Вітватерсранду [13] містить включення нафти. Це явище, поряд з поширеним явищем насичення сульфатів, карбонатів, силікатів антраксолітом, бітумами, нафтою, ще потрібно ґрунтовно досліджувати на нанорівні з земної поверхні.

Отже, стратифікований розподіл вуглеводнів у глинах бистрицької світи еоцену, базовому пісковіку горизонту “бориславського пісковіку” і, особливо, у кременисто-мергелястому горизонті свідчить, що перетворення кремнезему в різні мінеральні форми (опал, халцедон, кварц, кристобаліт) відбувалось на стадіях сингенезу, діагенезу, епігенезу з участю колоїдів за умов елізійного гідродинамічного режиму. Ореоли розвитку гідротермального кварцу, мармароських “діамантів”, карбонатів визначені висхідним інфільтраційним режимом флюїдів і нафти, що приводило до диференційованого розподілу нафти в мінеральних індивідах та породі.

Факт поширення вуглеводнів у конкреціях антраконіту (силур), фауні (крейда, палеоцен, еоцен), гіпсах Волино-Подільської плити, ангідридах Міссісіпі [19] та гідротермально-метасоматичних утвореннях платформ і мобільних поясів від архею до нині спонукає до майбутніх досліджень зв'язку мінералоутворення з первісним надходженням нафти в геологічні структури, які, зокрема, у Карпатах значно ускладнені.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Архипова Л. Д. К минералогии Кобылецкой Поляны в Закарпатье / Л. Д. Архипова // Минерал. сб. – 1961. – № 5. – С. 243–253.
2. Вітрик С. П. Про шешорський горизонт на площі Долини / С. П. Вітрик, Г. Н. Доленко, М. Б. Рипун // Доп. АН УРСР. – 1959. – № 1.
3. Вульчин Є. І. Геохімія мікроелементів у каустобіолітах Західних областей України / Є. І. Вульчин. – К. : Наук. думка, 1974. – 111 с.
4. 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.
5. Дудок І. Особливості кристаломорфології мармароських “діамантів” зі Словацьких Карпат / І. Дудок, О. Вовк, С. Каролі // Мінерал. зб. – 2002. – № 52, вип. 2. – С. 96–101.
6. Заріцький П. В. Антраксоліт у нижньопермських породах-колекторах Шебелинського газоконденсатного родовища / П. В. Заріцький // Зап. Укр. мінерал. т-ва. – 2007. – Т. 4. – С. 73–76.

7. Лазаренко Є. К. Мінералогія осадових утворень Прикарпаття / Є. К. Лазаренко, М. П. Габінет, О. П. Сливко. – Львів : Вид-во Львів. ун-ту, 1962. – 481 с.
8. Матковский О. И. О так называемых “мармарошских диамантах” / О. И. Матковский // Материалы Комиссии минералогии и геохимии КБГА № 1. – Львов, 1961. – С. 149–158.
9. Мельников В. С. До умов утворення антраксоліту с. Нижні Ворота (Закарпаття) / В. С. Мельников, Д. К. Возняк, Г. О. Кульчицька // Зап. Укр. мінерал. т-ва. – 2007. – Т. 4. – С. 39–47.
10. Петруняк М. Мінерали міді й мангану в осадових породах Карпатського регіону / М. Петруняк // Мінерал. зб. – 2009. – № 59, вип. 2. – С. 134–142.
11. Попп І. Аутигенне мінералоутворення в бітумінозних скременілих відкладах нижньої крейди й олігоцену Українських Карпат / І. Попп // Мінерал. зб. – 2007. – № 57, вип. 1. – С. 108–115.
12. 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.
13. Archaean oil migration in the Witwatersrand basin of South Africa / G. L. England, B. Rasmussen, B. Krapez, D. I. Groves // Journal of Geol. Soc. – 2002. – Vol. 159. – P. 189–201.
14. Bohdanowicz K. Przyczynek do znajomości piaskowca boryslawskiego / Karol Bohdanowicz & Stanisław Jaskólski // Annales Societatis Geologorum Poloniae. – 1928. – Vol. 5. – P. 205–303.
15. Jankowski L. Particular tectonic zones (the mélange zones) as potential and significant paths for fluid migration and mineral formation / L. Jankowski, K. Jarmolowicz-Szulc // Мінерал. зб. – 2009. – № 59, вип. 1. – С. 31–44.
16. Jarmolowicz-Szulc K. Recent contribution to mineralogical and geochemical studies in the Carpathians / K. Jarmolowicz-Szulc // Мінерал. зб. – 2009. – № 59, вип. 2. – С. 42–55.
17. Marikos M. A. Solid insoluble bitumen in the Magmont West orebody, southeast Missouri / M. A. Marikos, R. C. Laudon, J. S. Leventhal // Econ. Geol. – 1986. – Vol. 84. – P. 158–161.
18. Origin of methane in quartz crystals from the Tertiary accretionary wedge and fore-arc basin of the Western Carpathians / [V. Hurai, J. Kihle, J. Kotulova et al.] // Applied Geochemistry. – 2002. – N 17. – P. 1259–1271.
19. Rott C. M. Analysis of Mississippian anhydrite by fluorescence microscopy – implications for the origin of oil-bearing anhydrite / C. M. Rott and H. Qing // Summary of Investigation. – 2006. – Vol. 1. – Saskatchewan Geological Survey, Sask. Industry, Resources, Misc. Rep. 2006-4.1. – 11 p. [CD-ROM. Paper A-11].
20. Rottenmanner G. “Lombardische Diamanten” – von schönen Quarzkristallen aus Selvino in Italien / Gerhard Rottenmanner // Steir. Mineralog. – 2014. – Bd. 28. – S. 30–34.
21. Tokarski J. O diamentach marmaroskich / J. Tokarski // Kosmos. – 1905. – Т. 30. – S. 443–468.

Стаття: надійшла до редакції 09.06.2016

прийнята до друку 05.09.2016

HYDROCARBONS AND GEOCHEMISTRY OF SILICA MINERAL TRANSFORMATIONS IN THE UKRAINIAN CARPATHIANS ROCKS

H. Petrunyak

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

Mineral transformations of silica with the participation of hydrocarbons in the Carpathian oil and gas province are due to geochemical processes of lithogenesis and hydrothermal activities.

We explored the Cretaceous deposits within the Chornohirska zone (junction of black bituminous and siliceous deposits in red deposits on the areas of allocated strato-types of Shypotska suite (K_1sp) in the Shypot-village, river of Suchava and Yalovetska suite (K_2jl) in Yalovychora-village, Yalovets-stream), and the Eocene-Oligocene – in Dobrotivska anticline and also in Boryslavo-Pokutska, Skybova and Silezka zones. Also we studied in detail the manifestations of Maramures “diamonds” and hydrothermal quartz.

On the basis of the research, we identified the stratified distribution of hydrocarbons in the clays of Bystrytska suite (Eocene), in the base sandstone from the horizon of the so-called Boryslavskiy sandstone, and especially in silica-marlaceous horizon. This shows the transformation of silica in different mineral forms (opal, chalcedony, quartz, cristobalite) in the stages of syn-, dia- and epigenesis involving colloids in terms of elision hydrodynamic regime. Halos of hydrothermal quartz, Maramures “diamonds”, and carbonates development are due to the rising infiltration regime of fluids and oil, leading to differential distribution of oil in the rocks and mineral individuals.

The fact of hydrocarbons distribution in the anthraconite nodules (Silurian), fauna (Cretaceous, Paleocene, Eocene), the gypsum of the Volyno-Podilska platform, anhydrites of Mississippi and hydrothermal-metasomatic formations of platforms and mobile belts from the Archean to now motivates future studies of connection between mineral formation and initial flow of oil in geological structures, which, in particular, in the Carpathians are considerably complicated.

Key words: hydrocarbons, silica, Maramures “diamonds”, mineral formation, lithogenesis, geochemistry, Ukrainian Carpathians.

ІСТОРІЯ НАУКИ

ДО 80-РІЧЧЯ ВІД УРОДИН ЗЕНОНА ІВАНОВИЧА КОВАЛИШИНА



У лютому 2016 р. виповнилось би 80 років Зенону Івановичу Ковалишину (28.02.1936–23.07.2006) – відомому українському вченому геохіміку-мінералогу, знаному фахівцю в галузі дослідження процесів природного мінералоутворення, кандидату геолого-мінералогічних наук, багаторічному старшому науковому співробітнику відділу геохімії глибинних флюїдів та директору Дослідного підприємства Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України.

Зенон Ковалишин народився в с. Запитів Львівської обл. в родині журналіста. Захоплення світом мінералів ще в шкільні роки привело допитливого юнака на геологічний факультет Львівського державного університету (ЛДУ) імені Івана Франка, який він закінчив 1958 р.

Усе наукове і творче життя вченого пов'язане з Інститутом геології і геохімії горючих копалин (ІГГК) НАН України

(до 1963 р. – Інститут геології корисних копалин АН УРСР). Цьому колективу Зенон Іванович віддав понад 40 років життя, працюючи з 1959 р. на посадах інженера, молодшого наукового, згодом старшого наукового співробітника відділу геохімії глибинних флюїдів та директора Дослідного підприємства аж до виходу на наукову пенсію (2002).

У Львівському університеті Зенон Ковалишин успішно захистив кандидатську дисертацію на тему “Геохимические исследования газов глубинного происхождения по включениям в минералах” (1968).

Наукові розвідки З. Ковалишина стосувалися основних завдань відділу геохімії глибинних флюїдів Інституту з концентрацією на з'ясуванні ролі летких компонентів мінералоутворювальних флюїдів у процесах ендегенного мінералогенезу. Він акцентував свої дослідження на всебічному вивченні газового режиму формування родовищ різних типів корисних копалин України на засадах визначення складу летких компонентів включень у мінералах. З цією метою дослідник сконструював і впровадив у практику наукових досліджень оригінальний лабораторно-аналітичний комплекс апаратури, який забезпечує високу надійність екстракції й вивчення газових проб із включень у мінералах водночас

із вивченням їхнього ізотопного складу в пробах, а отже, й відповідності капсульованих газів та їхніх природних систем і правомірності перенесення виявлених за ними закономірностей на природні мінералоутворювальні процеси. Цього Зенону Івановичу вдалося досягнути завдяки природному дару – талантові експериментатора.

Широкий діапазон наукових інтересів ученого охопив дослідження родовищ корисних копалин на теренах Українського щита, Закарпаття, Дніпровсько-Донецької западини та ін. Він отримав дані про властивості і склад мінералоутворювальних розчинів, завдяки яким сформувалися рудні й нерудні родовища, розробив оригінальні підходи до відтворення динаміки мінерало- й рудогенезу, визначив типоморфні особливості вуглецевмісних флюїдів основних ендегенних комплексів України.

Зенон Ковалишин з'ясував, що роль летких компонентів закономірно зростає як від базитових до гранітоїдних комплексів, так і від магматичних до пегматитових і гідротермальних систем, які еволюціонували від істотно азотно-вуглеводневмісних до діоксидвуглецево-водно-сольових і слабкомінералізованих водних. Петро- та рудоутворювальні процеси розвивалися на тлі загального зниження температури, тиску й дискретного значення частки компонентів сильних кислот і основ за зростання значення слабких. З наближенням до синрудної поверхні з підвищенням ступеня відкритості та окиснювального потенціалу мінералоутворювальних систем зростає інтенсивність гетерогенізації й дегазації гідротерм, що визначало місце і час концентрації й локалізації рудних компонентів.

Визначені вченим закономірності просторово-часової мінливості фізико-хімічного режиму ендегенних процесів та запропоновані критерії для розшуків і локального прогнозування промислового зруденіння за термобарично-геохімічними показниками стали основою для обґрунтування детальних розшуків, локального прогнозу та перспективної оцінки пегматитових полів і зон розвитку гідротермальної мінералізації.

Зенон Ковалишин опублікував близько 120 наукових праць, у тім числі є співавтором трьох монографій. У монографії “Мінералоутворюючі флюїди та парагенезиси мінералів пегматитів заноришевого типу України (рідкі включення, термобарометрія, геохімія)” (К., 1971. 216 с.) дослідник виклав оригінальні результати виявлення закономірностей розподілу газів ендегенних флюїдів у пегматитових тілах, у праці “Флюїдний режим гідротермальних процесів Закарпаття” (соавтор М. Д. Братусь; Київ, 1984. 100 с.) – дані відтворення термобаричних і геохімічних умов формування рудних родовищ Закарпаття, пов'язаних з неогеновими вулканогенно-осадовими породами, у колективній монографії “Карпатська нафтогазоносна провінція” (Львів, К., 2004. 390 с.) – матеріали визначення флюїдного режиму катагенно-гідротермального процесу періоду формування жильної, прожилкової і прожилково-вкрапленої мінералізації в осадових породах Карпатської нафтогазоносної провінції.

Учений є автором і співавтором понад 20 науково-дослідних і науково-виробничих звітів, результати наукових і практичних розробок яких отримали застосування й підтвердження на пегматитових, золоторудних і поліметалевих родовищах України та за її межами. Цьому сприяли розроблені за його участю

нові розшуково-оцінні методи: ендогенно-вуглекислотний метод розшуків і оцінки мінеральної сировини, що ґрунтується на індикаторній ролі CO_2 для локалізації п'єзокварцу, коштовного каміння, рідкісних металів (В. Калюжний, З. Ковалишин, О. Матвієнко); технологія локального прогнозування збагачених ділянок золоторудних родовищ (Й. Сворень, І. Наумко, В. Калюжний, З. Ковалишин, М. Братусь, М. Давиденко); технологія експресного визначення калію у включеннях для ідентифікації збагачених золотом і безрудних жильних утворень (З. Ковалишин, І. Наумко, В. Ковалевич).



Зенон Ковалишин (четвертий праворуч у верхньому ряду) серед однокурсників та викладачів факультету на урочистій зустрічі з нагоди 45-річчя випуску, 2003.

Зенон Ковалишин брав активну участь у науково-організаційних заходах ІГГК НАН України. Зокрема, значущим виявився його внесок в організацію і проведення на базі відділу геохімії глибинних флюїдів республіканської наради “Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования (по включениям в минералах)” (Львів, 1975) та VII Всесоюзної наради “Термобарометрия и геохимия рудообразующих флюидов (по включениям в минералах)” (Львів, 1985), а також опублікування відповідних збірників матеріалів цих нарад. Дослідник гідно представляв українську науку на численних міжнародних, всесоюзних і вітчизняних наукових форумах.

Зенон Іванович – багатолітній голова профкому ІГГК НАН України, багаторічний член Всесоюзного та Українського мінералогічних товариств, Міжнародної асоціації з генезису рудних родовищ. Учений мав авторитет серед геологічної спільноти України й колишнього Радянського Союзу, близького та далекого зарубіжжя. Своїми науковими надбаннями й ідеями він щедро ділився з молодими вченими, аспірантами, завжди сприяв їм у виборі напряму досліджень, інтерпретації й опублікуванні їхніх результатів.

Усесвітньо відомий учений, добрий сім'янин, азартний мисливець, сповнена життєвого оптимізму, доброзичливості й чуйності людина, непересічна особистість – таким Зенон Іванович Ковалишин назавжди запам'ятався друзям і колегам, усім, хто його знав, поважав і любив. З ним було легко працювати й легко відпочивати. Навіть уже перебуваючи на заслуженому відпочинку, він не поривав творчих і товариських стосунків з працівниками і відділу геохімії глибинних флюїдів, і всього Інституту, і геологічного факультету Львівського університету.

Зенон Іванович Ковалишин несподівано й передчасно відійшов у вічність 23 липня 2006 р., проте з нами залишилися його наукові й життєві здобутки, тірольські наспіви та любов до життя!

Доктор геологічних наук Ігор Наушко

ЗМІСТ

<i>О. Матковський, Є. Сливко</i> ПРО СТАН РЕАЛІЗАЦІЇ ЗАДУМАНИХ І РОЗПОЧАТИХ ЄВГЕНОМ ЛАЗАРЕНКОМ НАУКОВИХ ПРАЦЬ З МІНЕРАЛОГІЇ УКРАЇНИ ТА КАРПАТО-БАЛКАНСЬКОЇ ГІРСЬКОЇ СИСТЕМИ.....	3
<i>М. Комський, О. Ремезова, О. Яременко, Т. Охоліна, С. Василенко</i> ГЕОЛОГІЯ ТА ОСОБЛИВОСТІ РУДОКОНЦЕНТРАЦІЇ НА ПЕРСПЕКТИВНОМУ ТОРЧИНСЬКОМУ РОДОВИЩІ ІЛЬМЕНІТУ	16
<i>Ю. Крошко</i> ЦИФРОВІ СТРУКТУРНО-ЛІТОЛОГІЧНІ МОДЕЛІ АПТ-НИЖНЬОАЛЬБСЬКИХ І СЕРЕДНЬОЕОЦЕНОВИХ КОНТИНЕНТАЛЬНИХ РОЗСИПІВ ІЛЬМЕНІТУ В МЕЖАХ КОРСУНЬ-НОВОМИРГОРОДСЬКОГО ПЛУТОНУ.....	30
<i>Н. Зинчук</i> ПРИКЛАДНІЕ И ГЕНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ДРЕВНИХ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ КИМБЕРЛИТОВ.....	40
<i>В. Василенко, Л. Кузнєцова, О. Толстов, В. Мінін</i> ПЕТРОХІМІЧНІ МОДЕЛІ КАРБОНАТИТІВ МАСИВУ ТОМТОР (СХІДНИЙ СИБІР).....	68
<i>Т. Лупашко, К. Ільченко, О. Гречановська</i> КРИСТАЛОХІМІЯ ТА ГЕНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ФЛЮОРИТУ СУЩАНО-ПЕРЖАНСЬКОЇ ТЕКТОНІЧНОЇ ЗОНИ (УКРАЇНСЬКИЙ ЩИТ).....	91
<i>С. Кривдік, В. Гаценко, Є. Луньов</i> АМФІБОЛИ З МАЛІНІТІВ ПОКРОВО-КИРІЇВСЬКОГО МАСИВУ (ПРИАЗОВ'Я, УКРАЇНА).....	109
<i>А. Вальтер, В. Андрєєв, В. Павлюк, А. Писанський, Н. Підберезська</i> НОВИЙ ПРАКТИЧНО ВАЖЛИВИЙ РІЗНОВИД МОНАЦИТУ ПОБУЖЖЯ, ЗБАГАЧЕНИЙ ЧИСТИМ ІЗОТОПОМ СВИНЦЮ ²⁰⁸ Pb.....	119
<i>М. Зубик, І. Наумко, Б. Сахно, Я. Яремчук</i> УМОВИ ФОРМУВАННЯ ПРОЖИЛКОВОЇ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ ВУГЛЕНОСНИХ ВІДКЛАДІВ ЛЮБЕЛЬСЬКОГО РОДОВИЩА (ЛЬВІВСЬКО-ВОЛИНСЬКИЙ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИЙ БАСЕЙН).....	129
<i>Г. Петруняк</i> ВУГЛЕВОДНІ ТА ГЕОХІМІЯ МІНЕРАЛЬНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ КРЕМНЕЗЕМУ В ПОРОДАХ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ.....	142

ІСТОРІЯ НАУКИ

I. Науко

ДО 80-РІЧЧЯ ВІД УРОДИН ЗЕНОНА ІВАНОВИЧА КОВАЛИШИНА... 152

CONTENTS

<i>O. Matkovskiy, Ye. Slyvko</i> ON THE STATUS OF IMPLEMENTATION OF PLANNED AND STARTED BY YEVHEN LAZARENKO SCIENTIFIC WORKS ON MINERALOGY OF UKRAINE AND THE CARPATHIAN-BALKAN MOUNTAIN SYSTEM.....	3
<i>M. Komskiy, O. Remezova, O. Yaremenko, T. Okholina, S. Vasylenko</i> GEOLOGY AND CHARACTERISTICS OF ORE CONCENTRATION IN THE PROSPECTIVE TORCHYNSKE DEPOSIT OF ILMENITE.....	16
<i>Yu. Kroshko</i> DIGITAL STRUCTURAL-LITHOLOGICAL MODELS OF APTIAN–LOWER ALBIAN AND MIDDLE EOCENE CONTINENTAL PLACERS OF ILMENITE ON THE TERRITORY OF KORSUN-NOVOMYRHORODSKYI PLUTON.....	30
<i>N. Zinchuk</i> APPLIED AND GENETIC ASPECTS OF MINERALOGICAL-GEOCHEMICAL SPECIFIC FEATURES OF KIMBERLITE ANCIENT CRUSTS OF WEATHERING.....	40
<i>V. Vasilenko, L. Kuznetsova, A. Tolstov, V. Minin</i> PETROCHEMICAL MODELS OF THE TOMTOR FIELD CARBONATITES (EASTERN SIBERIA).....	68
<i>T. Lupashko, K. Ilchenko, O. Grechanovska</i> FLUORITE FROM RARE-METAL DEPOSITS OF SUSHCHANO- PERZHANSKA TECTONIC ZONE (UKRAINIAN SHIELD): CRYSTAL CHEMISTRY AND GENETIC FEATURES.....	91
<i>S. Kryvdik, V. Hatsenko, Ye. Lunyov</i> AMPHIBOLES FROM THE MALIGNITES OF THE POKROVO- KYRYIVSKYI MASSIF (AZOV SEA REGION, UKRAINE).....	109
<i>A. Valter, V. Andreev, V. Pavlyuk, A. Pisanskyi, N. Podberezska</i> NEW PRACTICALLY IMPORTANT VARIETY OF MONAZITE, ENRICHED WITH PURE LEAD ISOTOPE ²⁰⁸ Pb (PIVDENNYI BUH-RIVER BASIN).....	119
<i>M. Zubyk, I. Naumko, B. Sakhno, Ya. Yaremchuk</i> CONDITIONS OF VEINLET MINERALIZATION FORMATION IN COAL-BEARING ROCKS OF LYUBELSKA DEPOSIT (LVIV-VOLYN COAL BASIN).....	129

H. Petrunyak

HYDROCARBONS AND GEOCHEMISTRY OF SILICA MINERAL
TRANSFORMATIONS IN THE UKRAINIAN CARPATHIANS ROCKS.... 142

HISTORY OF SCIENCE

I. Naumko

TO 80th ANNIVERSARY OF THE BIRTH OF ZENON IVANOVYCH
KOVALYSHYN 152