

ISSN 2078-6220

**МІНЕРАЛОГІЧНИЙ
ЗБІРНИК**

№ 65

Випуск 2

2015

**MINERALOGICAL
REVIEW**

N 65

Issue 2

Published since 1947

**МІНЕРАЛОГІЧНИЙ
ЗБІРНИК**

№ 65

Випуск 2

Виходить з 1947 р.

**Ivan Franko
National University of Lviv**

**Львівський національний
університет імені Івана Франка**

2015

Друкується за ухвалою Вченої Ради
Львівського національного університету
імені Івана Франка
(протокол № 13/12
від 30.12.2015 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.)

У збірнику висвітлено окремі аспекти золото- і міднорудної мінералізації України та інших регіонів, космічної мінералогії, алмазоносності кімберлітів, мінералогічні та геохімічні особливості різноманітних осадових порід України, питання біомінералогії та біогеохімії. Наведено також розділи “Історія науки”, “Хроніка” та “Втрати науки”.

Certain aspects of gold and copper ore mineralization of the Ukraine and other regions, cosmic mineralogy, kimberlite's diamond potential, mineralogical and geochemical features of different sedimentary rocks of the Ukraine, as well as the questions of biomineralogy and biogeochemistry are considered in the Review. See also the sections “History of Science”, “Chronicle” and “Losses of Science”.

Редакційна колегія:

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

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

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

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

Відповідальний за випуск *О. Матковський*

Адреса редколегії:

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

Editorial office address:

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

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

Редактор М. МАРТИНЯК

Комп'ютерна верстка Є. СЛИВКО

Коректор Х. МАКОВИЧ

Адреса редакції, видавця і виготовлювача:
Львівський національний університет
імені Івана Франка,
вул. Університетська, 1, 79000 Львів, Україна.
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої
справи до Державного реєстру видавців,
виготвіників і розповсюджувачів видавничої
продукції. Серія ДК № 3059 від 13.12.2007 р.

Формат 70×100/16.
Умовн. друк. арк. 16,3
Тираж 120 прим. Зам.

© Львівський національний університет
імені Івана Франка, 2015



***Збірник присвячено
70-річчю геологічного факультету
Львівського національного університету
імені Івана Франка***

УДК 622.3:553.43(438.41)

ОБҐРУНТУВАННЯ ІНВЕСТИЦІЙ У ВИВЧЕННЯ Й ОСВОЄННЯ ПОКЛАДІВ МІДІ НА ПРИКЛАДІ РУДОПРОЯВУ ЖИРИЧІ (ВОЛИНЬ)

В. Мельничук¹, В. Приходько²

¹*Національний університет водного господарства та природокористування,
вул. Соборна, 11, 33028 м. Рівне, Україна
E-mail: ezelin@rambler.ru*

²*ДП “Українська геологічна компанія”,
пров. Геофізиків, 10, 02088 м. Київ, Україна
E-mail: geo-otdel_pivnich@ukr.net*

Обґрунтовано економічну ефективність інвестицій у геологічне вивчення та промислове освоєння покладів міді у вендських трапах Волині на прикладі рудопрояву Жиричі. Наведено загальну характеристику рудопрояву, інформацію про міденосні горизонти, рудні тіла й руди, проектні дані щодо розвідки рудопрояву, визначено техніко-економічні показники доцільності його промислової розробки. Зроблено висновок, що найбільший прибуток буде отримано в разі розробки руд з бортовим вмістом міді 0,2 %, а за рівня рентабельності (78 %) – у разі вмісту 0,3 %.

Ключові слова: самородна мідь, руда, трапи, Волинь, розвідка, промислова розробка, рентабельність.

Масштаб сучасних потреб у мінеральній сировині, рівень сучасних технологій її вилучення з руд, необхідність створення дорогої гірничодобувної інфраструктури зумовлює зростання ролі в промисловому видобутку родовищ зі значними запасами, що належать до категорії великих і дуже великих. Найбільші перспективи виявлення таких родовищ мають території, перекриті ще добре не дослідженим платформним чохлам до глибини 1 000–1 500 м. До таких регіонів належить Волино-Подільська плита, у чохлі якої на території Волині серед трапових комплексів нижнього венду [8, 12] виявлено великі стратиформні поклади самородної міді, що за ресурсами [10] відповідають найбільшим мінерагенічним провінціям Світу.

Великі родовища самородної міді в трапових комплексах відомі ще з XIX ст. на півострові Ківіно (Мічиган, США) [14]. Ці родовища за 120 років видобування дали понад 5 млн т міді та близько 500 т срібла. Відкриття останніми десятиліттями придатних до експлуатації нових великих родовищ цього типу в Британській Колумбії [16] та провінціях Юньнань і Гуйджоу на півдні Китаю [13, 15] дають підстави по-новому трактувати перспективи самородномідного зруденіння в чохлі платформ, зокрема в трапах Волині. Про значні перспективи Волинського міднорудного району [5] свідчать латеральна поширеність і великі об'єми рудовмісних порід, наявність декількох стратиформних рудних рівнів вулканітів з визначеним промислово значимим вмістом міді, самородний характер мідного зруденіння, прояви супутньої благороднометалевої мінералізації, мож-

лівість комплексного використання рудовмісних порід, задовільна екологічна безпека переробки самородномідної руди тощо. За цими показниками волинські поклади міді не поступаються відомим зарубіжним аналогам і можуть перевершити всі нині відомі в Європі.

Останнім часом у Волинському міднорудному районі розшуковими й розшуково-оцінювальними роботами виділено 12 перспективних рудоносних полів [10], для яких оцінено ресурси (переважно прогнозні) загальним обсягом близько 16 млн т міді, а по Південнорафалівському рудопрояву підраховано запаси міді категорії С₂ та перспективні ресурси категорії Р₁, по Жирицькому рудопрояву – ресурси категорій Р₁ і Р₂.

За попередніми техніко-економічними міркуваннями (М. І. Жуйков зі співавт., 2008) передбачають значні капітальні вкладення в геологічне вивчення та промислове освоєння покладів волинської міді. За сучасної ринкової вартості металургійної міді близько 180 тис. гривень за 1 т можливий прибуток від експлуатації потенційних родовищ міді на Волині може становити десятки мільярдів гривень по кожному.

Проблемою є ефективність вкладення багатомільярдних інвестицій у подальше геологічне вивчення і промислове освоєння покладів міді на Волині за сучасних ринкових умов. Доцільність такого інвестування потребує економічного обґрунтування, яке виконано нижче на прикладі рудопрояву Жиричі з урахуванням сучасних підходів [10].

Загальна характеристика рудопрояву. Рудопрояв Жиричі розташований у Ратнівському р-ні Волинської обл. між селами Жиричі й Тур, його площа – близько 40 км². Поверхня ділянки має рівнинний рельєф з абсолютними позначками 155–162 м. Близько 55 % її загальної площі припадає на осушені сільськогосподарські угіддя та інфраструктуру населених пунктів, а решта зайнята лісовими масивами. Через ділянку проходить меліоративний канал і автодорога з гравійним покриттям. Уздовж автодороги прокладено газопроводи великого (800 і 1 200 мм) діаметра. З ліній електропередач є ЛЕП-10кВ і ЛЕП-35кВ. Забезпечення питною водою відбувається через колодязі й артезіанські свердловини. З місцевих будівельних матеріалів використовують піски й ліс.

Рудопрояв Жиричі вивчений розшуковими роботами (М. І. Жуйков зі співавт., 2008). У геологічній будові рудопрояву беруть участь по-різному еродовані докрейдовим розмивом нижньовендські вулканогенні утворення волинської серії: заболотівська, бабинська, ратнівська світи та їхні підрозділи, які в західній частині перекриті верхньовендськими теригенними відкладами могилів-подільської й канилівської серій, а в місцях їхнього розмиву – мергельно-крейдиною товщею верхньої крейди (до 140 м) і, вище, четвертинними відкладами. З півночі й північного заходу межею рудопрояву слугує Лагожанський субширотний розлом, зі сходу – лінія розмиву заболотівської світи, із заходу – вірогідна лінія виклинування середньої й нижньої пачок бабинської світи, а з півдня й південного заходу – Південноратнівський розлом. Товща вулканітів у межах рудопрояву вирізняється переважно пологим (до 3°) падінням на захід–південний захід і наявністю різнонапрямлених переважно крутоспадних до вертикальних розривних порушень з амплітудою переміщення окремих блоків до 20–30 м, зрідка до 80–100 м. Вулканогенні породи волинської серії, що вміщують зруденілі інтервали, репрезентовані базальтами та їхніми туфами.

Міденосні горизонти, рудні тіла й руди. На ділянці Жиричі вирізняють п'ять рудовмісних горизонтів. У складі горизонтів виділяють окремі рудні тіла з умістом міді $\geq 0,2\%$ на інтервал $\geq 1,0$ м. Продуктивними є такі горизонти (знизу догори, світи): 1А (заболотівська), 2А, 2Б (бабинська), 3А (лучичівська), 3Б (ратнівська) [6]. Тільки гори-

зонт 2А представлений туфами, решта – базальтами. Глибина залягання рудних горизонтів – 164–530 м. Залягання рудних тіл субгоризонтальне, у зонах тектонічного дроблення можлива незначна зміна кута їхнього нахилу. Площа поширення рудоносних горизонтів становить перші десятки квадратних кілометрів, а протяжність окремих рудних тіл досягає сотень метрів як за падінням, так і за простяганням. Форма рудних тіл загалом плаstopодібна. Потужність мідевмісних інтервалів становить, головню, від декількох дециметрів до 1,0–1,5 м, в окремих випадках досягає 19,3 м (св. 5815). Найвищий середньозважений вміст міді становить подекуди 2,01 % на 1,1 м (св. 5827), а максимальний вміст – 4,15 % на 0,3 м (св. 5815) (горизонт 2Б).

За техніко-економічними міркуваннями для Жирицького рудопрояву прийнято такі параметри попередніх тимчасових кондицій: бортовий вміст міді в пробі – 0,2 %; мінімальний промисловий вміст міді в підрахунковому блоці – 0,172 %. Для визначення тимчасових кондицій у ході підрахунку ресурсів міді рудні тіла оконтурено за бортовим вмістом 0,2, 0,3 і 0,4 %. Ресурси міді відповідають середньому родовищу (> 0,5 млн т) за середнього вмісту міді 0,379, 0,457 і 0,596 % та потужності рудних тіл 1,26–5,70, 1,6–4,5 і 1,00–3,75 м, відповідно.

За розподілом самородної міді по типах порід [6] на частку базальтів припадає 63 %, а туфів – 37 % від загальної кількості ($n = 113$) продуктивних (із вмістом міді понад 0,2 %) інтервалів.

Розподіл міді за умовами концентрації (морфотипами) [7] такий, %: вкраплення в основній масі порід – 55, у прожилках і на площинах тріщин – 20, у мигдаликах – 10, комбінації зазначених морфотипів – 15 (рис. 1).

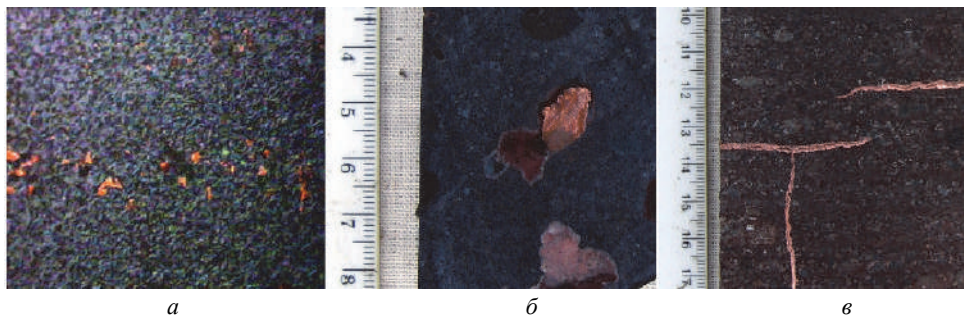


Рис. 1. Морфотипи самородномідного зруденіння:

a – вкраплення смугами у фанеритовому базальті ($\times 5$); *b* – у мигдаликах базальту; *c* – прожилки в туфах.

Єдиним практично значимим мідним мінералом, яким визначена рудна формація та геолого-промисловий тип очікуваних родовищ, є самородна мідь [9]. Інші мінерали міді, зокрема, халькозин, дигеніт, халькопірит, борніт, ковелін, куприт, тенорит, наявні як акцесорні утворення, вони не впливають на масштаб зруденіння.

Мікрозондовим аналізом (загалом 48 замірів) виявлено, що самородна мідь вирізняється високою чистотою. Вміст Cu змінюється від 99,23 до 99,95 %. До основних елементів-домішок належать Ag (0,01–0,37 %) і Fe (0,01–1,04 %).

Зафіксовано досить стійку геохімічну асоціацію міді і срібла, коефіцієнт кореляції між їхнім вмістом практично завжди перевищує +0,75. Срібло часто є у самородній мінеральній формі, теж має високу чистоту [3, 4]. За даними рентгеноспектрального

(мікрозондового) аналізу, середній вміст Ag у монофракціях самородної міді (51 аналіз) становить 706 г/т.

Останніми роками підтверджено перспективи рудопрояву і щодо інших благородних елементів – золота і платиноїдів [11].

Усього на території рудопрояву пробурено 53 свердловини (23 850 пог. м). Досягнута щільність мережі свердловин становить $1\ 600 \times 600 \times 800$ м зі згущенням на окремих профілях 800×800 м. Оцінку і прямий підрахунок ресурсів міді для рудопрояву Жиричі виконано востаннє в 2008 р. (М. І. Жуйков зі співавт., 2008). Перспективні ресурси міді для Жирицького рудопрояву, підраховані за категоріями P_1 і P_2 , пройшли апробацію в УкрРНРП і були прийняті в кількості, підраховані авторами. Потенційне родовище міді має перспективи нарощування, оскільки межує з рудопроявом Шменьки–Заліси та Північногірницьким рудоносним полем.

Проектні дані щодо розвідки рудопрояву. Цільовим призначенням робіт з подальшого геологічного вивчення рудопрояву є завершення розшукової оцінки й розвідка рудопрояву з попередньою геолого-економічною оцінкою та підрахунком балансових запасів міді категорій C_1 і C_2 до глибини 500–600 м з оконтуренням зруденіння за вмістом міді від 0,1 % і визначенням його промислових параметрів відповідно до розроблених кондицій. Реалізація геологорозвідувального проекту відбуватиметься поетапно.

На початковій стадії *першого етапу* (розшукова оцінка) роботи будуть зосереджені в межах ділянки деталізації площею $1\ \text{км}^2$. У її межах послідовно досягатиметься щільність бурової мережі від 400×400 до 200×200 м. На завершальній стадії етапу передбачено виконання бурових робіт по запроєктованих мережах 400×400 м у межах площі рудопрояву та 200×200 м ($16\ \text{км}^2$) у його найперспективнішій частині, що дасть змогу завершити розшуково-оцінні роботи з оцінкою ресурсів категорії P_1 і підрахунком запасів категорії C_2 , відповідно. Буріння супроводжуватиметься комплексом випробувальних робіт, геофізичних досліджень (що визначені в процесі робіт першої стадії як раціональні), аналітичних, лабораторно-технологічних досліджень, моделювання особливостей зруденіння за допомогою ГГІС “MICROMINE”.

У ході робіт *другого етапу* (розвідувальні роботи) передбачено буріння свердловин по мережі 100×100 м (запаси категорії C_1) на площі близько $6\ \text{км}^2$. Ступінь оцінки площі після першого етапу відповідатиме ресурсам категорії P_1 (площа $16\ \text{км}^2$), категорії C_2 ($10\ \text{км}^2$), а в межах дослідного квадрата ($1\ \text{км}^2$) – категорії C_1 .

Вартість геологорозвідувальних робіт за проектом станом на серпень 2014 р. становить 731,08 млн грн. Орієнтовна вартість першого етапу (розшукова оцінка) – 380–400, другого (власне розвідка) – 330–350 млн грн.

Розрахункова вартість (орієнтовна) розвідувальної шахти для дослідно-промислового видобутку – 130–160 млн грн (у разі глибини шахти 450 м і проходки двох горизонтальних виробок (штреків) довжиною по 1 км на двох горизонтах).

Техніко-економічні показники промислового освоєння рудопрояву. Геолого-економічні показники розраховано на підставі даних техніко-економічних міркувань для рудопрояву міді Жиричі (М. І. Жуйков зі співавт., 2008) за курсом валют станом на серпень 2014 р. 12,5 грн за 1 долар США і тогочасними ринковими цінами на товарну продукцію проєктованого рудника з урахуванням сучасних методик [1, 2].

Відпрацювання родовища проводитиме комплексний гірничо-збагачувальний комбінат (ГЗК), товарною продукцією якого буде мідний концентрат із вмістом міді 80,0 %, який надалі піддаватимуть металургійній переробці для вилучення металургійної міді та

благородних металів – золота, срібла, платини й паладію. На ГЗК можливо отримувати базальтову сировину, придатну для кам'яного литва (за хімічним складом хвосты збагачення відповідають вимогам ТУ-14-12-190-02. Жолоби кам'яноліті). Розробка родовища передбачена підземним способом.

Головними операціями зі збагачення руд є дроблення (здрібнення до граничного зерна – 0,04 мм), грохочення (просіювання), гідравлічна класифікація, гравітаційне збагачення, радіометрична, електрична та магнітна сепарації. Унаслідок збагачення технологічної проби руди з масовою часткою міді 0,313 % отримано мідевмісний концентрат з масовою часткою міді 81,18 % з вилученням із вихідної руди 80,4 %, а також титаново-магнетитовий продукт з масовими частками, %: Fe_2O_3 – 26,77, FeO – 26,1, TiO_2 – 14,25, придатний для використання як залізовмісна сировина.

На пробах, представлених базальтами й їхніми туфами (масова частка міді – 0,14 та 0,46 %, відповідно), розроблено схему збагачення, що ґрунтувалася на гравітаційному (з отриманням крупного мідного концентрату +0,044 мм) і флотажному (з отриманням дрібного мідного концентрату) циклах збагачення.

На рис. 2 показано структуру капітальних вкладень у промислове освоєння рудопрояву міді по базовому (першому) варіанту оцінки. Інвестиції в будівництво рудника визначені за аналогією з Бахтинським родовищем флюориту. Вартість гірничого обладнання визначена за аналогією з родовищем золота Сауляк, Бахтинським родовищем, Мануйлівським залізорудним родовищем з відповідним коригуванням на продуктивність підземних рудників та різночасність оцінок.

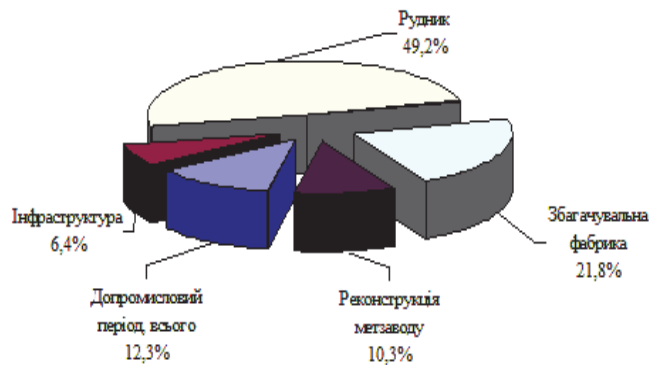


Рис. 2. Структура капітальних витрат у промислове освоєння рудопрояву Жиричі.

Вартість капітальних вкладень у будівництво збагачувальної фабрики визначена за аналогією з родовищем Сауляк (фабрика продуктивністю 200 тис. т руди в рік) та фабрикою Мужієвського гірничо-збагачувального комбінату. Вартість капіталовкладень у реконструкцію Побузького нікелевого заводу для металургійної переробки на ньому мідних концентратів родовищ Волині прийнята за раніше виконаними розрахунками в ході геолого-економічної оцінки Прутівського мідно-нікелевого родовища. За даними Інституту кольорових металів (Донецьк) вартість реконструкції оцінена в 115,4 млн грн (за першим варіантом оцінки), а з урахуванням курсу гривні станом на серпень 2014 р. – 288,5 млн грн.

Можливі експлуатаційні витрати на отримання товарної продукції визначені як сума витрат на видобування і транспортування корисної копалини з шахти на збагачувальну фабрику, її збагачення, транспортування міднорудного концентрату до металургійного заводу, на якому отримують кінцевий вид товарної продукції – металургійну мідь та чисті благородні метали чи їхні сплави. Структуру експлуатаційних витрат на отримання товарної продукції (товарної міді та благородних металів – золота, срібла, платини й паладію) за базовим варіантом оцінки показано на рис. 3.

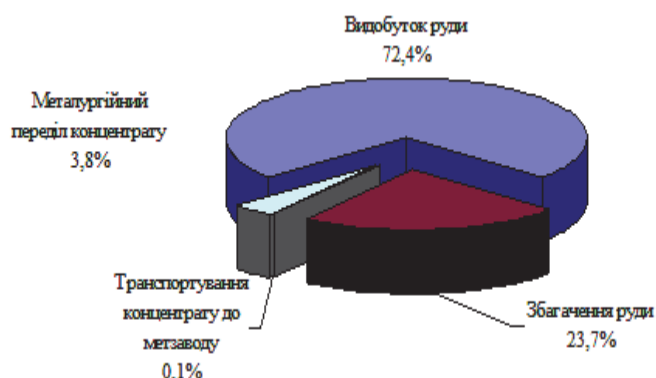


Рис. 3. Структура експлуатаційних витрат на отримання товарної продукції.

Показники економічної ефективності промислового освоєння рудопрояву. Вартість товарної продукції рудника визначали за трьома варіантами оцінки як добуток показників річної продуктивності рудника, терміну експлуатації родовища й оптової ціни товарної продукції, яка була на світових і вітчизняних ринках станом на серпень 2014 р. (табл. 1).

Таблиця 1

Розрахунок вартості товарної продукції рудника

Показники	Одиниця вимірювання	Варіанти підрахунку запасів (ресурсів)		
		перший	другий	третій
Бортовий вміст міді в пробі	%	0,2	0,3	0,4
Річна продуктивність рудника				
за мідною рудою	тис. т	Закрита інформація	2 000,0	1 500,0
за благородними металами:				
золотом	кг	61,6	50,0	48,3
сріблом	кг	5 301,7	4 302,8	4 156,4
платиною	кг	43,7	28,5	21,1
паладієм	кг	14,6	9,5	7,0
за щебенем будівельним	тис. м ³	208,9	139,3	104,5
за петрургійною сировиною	тис. т	1 500,0	1 000,0	750,0
Термін експлуатації родовища	роки	76,3	75,3	65,0
Оптова ціна товарної продукції (без ПДВ)				
міді металургійної (1 т)	гривня	89 521,87		
золота (1 кг)		600 000,0		

Закінчення табл. 1

Показники	Одиниця вимірювання	Варіанти підрахунку запасів (ресурсів)		
		перший	другий	третій
срібла (1 кг)	гривня	8 123,69	8 123,69	8 123,69
платини (1 кг)		589 053,0	589 053,0	589 053,0
паладію (1 кг)		34 478,38	34 478,38	34 478,38
1 м ³ будівельного щебеню		212,50	212,50	212,50
1 т кам'яноливарної сировини		227,25	227,25	227,25
Дохід від реалізації річного обсягу товарної продукції				
міди металургійної	тис. грн	689 318,40	555 035,59	537 131,22
благородних металів		106 274,40	82 070,10	34 006,70
будівельного щебеню		44 391,25	29 601,25	22 206,25
петрургійної сировини		340 875,0	227 250,0	170 437,5
Усього валовий дохід		1 180 859,05	666 706,94	763 781,67
Те саме за весь період експлуатації	млн грн	90 099, 55	50 203,03	49 645,80

Балансовий (валовий) прибуток підприємства визначали як різницю між вартістю річного обсягу товарної продукції в цінах реалізації та собівартістю видобутку і транспортування на склад готової товарної продукції, без передбачених чинним законодавством України зборів, податків і платежів, які враховують у собівартості продукції. Прибуток підприємства визначали як різницю між вартістю річного обсягу товарної продукції в цінах реалізації та річними витратами на виробництво з її отримання (з урахуванням амортизаційних відрахувань). Рівень рентабельності виробництва визначали як відношення прибутку підприємства до сумарної вартості основних фондів (вартості інвестицій) та експлуатаційних витрат.

Термін окупності інвестицій визначений як відношення їхньої вартості до прибутку підприємства.

Результати розрахунку прибутку, рівня рентабельності виробництва за варіантами оцінки наведені в табл. 2. З неї бачимо, що майбутня розробка Жирицького рудопрояву самородної міді по всіх розглянутих варіантах бортового вмісту міді в пробі є рентабельною. Рівень рентабельності виробництва до інвестицій у промислове будівництво за розглянутими варіантами позитивний і тим більший, чим вищий бортовий вміст міді в пробі.

Таблиця 2

Результати розрахунку прибутку, рівня рентабельності виробництва й терміну окупності

Показники	Одиниця вимірювання	Варіанти підрахунку запасів (ресурсів)		
		перший	другий	третій
Бортовий вміст міді в пробі	%	0,2	0,3	0,4
Капітальні вкладення в промислове освоєння родовища	тис. грн	2 965 283,3	2 148 395,7	1 802 590,0
Річні експлуатаційні витрати на отримання товарної продукції	тис. грн	734 202,75	489 046,75	418 213,25
Те саме за весь період експлуатації	млн грн	56 019,7	36 825,28	27 183,9

Закінчення табл. 2

Показники	Одиниця вимірювання	Варіанти підрахунку запасів (ресурсів)		
		перший	другий	третій
Витрати на виведення підприємства з експлуатації	тис. грн	148 241,75	107 407,25	90 100,75
Сумарні витрати за весь період експлуатації	млн грн	59 133,2	39 081,1	29 076,6
Дохід від реалізації річного обсягу товарної продукції	тис. грн	1 180 859,05	893 956,94	763 781,67
Те саме за весь період експлуатації	млн грн	90 099, 55	67 314,96	49 645,80
Прибуток підприємства без оподаткування				
Річний	тис. грн	446 656, 30	404 910, 19	345 568, 42
За весь період експлуатації	млн грн	34 079,88	30 489, 74	22 461,95
Рівень рентабельності інвестицій до оподаткування прибутку	%	57,63	78,02	77,25

Отже, із розглянутих варіантів економічної оцінки (без урахування податків) рудопрояву міді Жиричі ліпшим за сумарним за весь період експлуатації майбутнього родовища прибутком підприємства (34 079,88 млн грн) є варіант бортового вмісту міді в пробі 0,2 % (перший варіант), а за рівнем рентабельності (78,02 %) – варіант вмісту міді в пробі 0,3 % (другий варіант). Експлуатація родовища за цими бортовими вмістами міді дасть змогу у 14 разів окупити первинні капітальні вкладення в його освоєння. З урахуванням отриманих геолого-економічних показників, а також того, що освоєння родовища сприятиме створенню декількох тисяч робочих місць на тривалий період (65–80 років), можна зробити висновок щодо незаперечної промислової значимості Жирицького рудопрояву міді й доцільності його подальшого геологічного вивчення та промислової розробки.

Значні обсяги необхідних капіталовкладень спонукають до пошуку шляхів поліпшення інвестиційної привабливості мідних промислів на Волині, чого можна досягти збільшенням вартості товарної продукції, зменшенням експлуатаційних витрат і створенням сприятливого інвестиційного клімату.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ампилов Ю. П. Экономическая геология / Ю. П. Ампилов, А. А. Герт. – М. : Геоинформмарк, 2006. – 400 с.
2. Дергачев А. Л. Финансово-экономическая оценка минеральных месторождений / А. Л. Дергачев, Дж. Хилл, Л. Д. Казаченко. – М. : МГУ, 2000. – 176 с.
3. Квасниця В. М. Самородне срібло з вендських вулканітів Волині / В. М. Квасниця, І. В. Квасниця, Я. О. Косовський // Мінерал. журн. – 2004. – Т. 26, № 4. – С. 10–18.
4. Косовський Я. О. Благороднометальне зруденіння в ефузивних трапах Волині / Я. О. Косовський, В. Г. Мельничук // Природа Західного Полісся : [Зб. наук. праць ВДУ]. – Луцьк : РВВ “Вежа”, 2004. – С. 10–14.
5. Мельничук В. Г. Порівняльна характеристика Волинського та Мічиганського міднорудних районів / В. Г. Мельничук // Геол. журн. – 2008. – № 3. – С. 58–64.

6. Мельничук В. Г. Стратиграфічні чинники мідноносності нижньовендських трапів Волині (Прип'ятський вал) / В. Г. Мельничук // Зб. наук. праць УкрДГРІ. – 2008. – № 1. – С. 50–58.
7. Мельничук В. Г. Морфотипи самородномідного зруденіння в трапах Волині і оцінка їх перспективності / В. Г. Мельничук // Мін. ресурси України. – 2009. – № 1. – С. 15–20.
8. Мельничук В. Г. Геологія та міденосність нижньовендських трапових комплексів південно-західної частини Східноєвропейської платформи : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра геол. наук / Мельничук Віктор Григорович. – К., 2010. – 36 с.
9. Мельничук В. Г. Мінералогічні особливості та зруденіння нижньовендських трапових комплексів південно-західної частини Східноєвропейської платформи / В. Г. Мельничук, А. М. Поліщук, Г. В. Мельничук // Мінерал. журн. – 2011. – Т. 33, № 4. – С. 91–100.
10. Перспективність нижньовендської трапової формації Волинського рудного району на промислові концентрації самородної міді / В. Л. Приходько, В. Г. Мельничук, В. В. Матеюк [та ін.] // Мін. ресурси України. – 2010 – № 1. – С. 4–11.
11. Самородне золото Західної Волині / І. В. Квасниця, Я. О. Косовський, В. Г. Мельничук, В. В. Матеюк // Записки Укр. мінерал. т-ва. – 2009. – Т. 6. – С. 92–99.
12. Стратиграфія верхнього протерозою, палеозою та мезозою України / [Відп. ред. П. Ф. Гожик]. – К. : Логос, 2013. – 636 с.
13. Discovery of the copper deposits with features of the Keweenaw type in the border area of Yunnan and Guizhou provinces / Zhu B., Hu Y., Zhang Z., Chang X. // Science in China. Ser. D. – 2003. – Vol. 46. – P. 60–72.
14. Keweenaw Copper Deposits of Western Upper Michigan / [Ed. by Theodore J. Bornhorst] // Zuidebook series. – 1992. – Vol. 13. – P. 33–62.
15. Petrologic and geochemical constraints on the petrogenesis of Permian–Triassic Emeishan flood basalts in southwestern China / Xu Y., Chung S. L., Jahn B., Wu G. // Lithos. – 2001. – Vol. 58. – P. 145–168.
16. Wilton D. H. C. The geology and genesis of a strata-bound disseminated copper deposit at Sustut, British Columbia / D. H. C. Wilton, A. J. Sinclair // Econ. Geol. – 1988. – Vol. 83. – P. 30–45.

*Стаття: надійшла до редакції 03.08.2015
прийнята до друку 23.10.2015*

JUSTIFICATION OF INVESTMENTS IN EXPLORATION AND DEVELOPMENT OF COPPER DEPOSITS ON THE EXAMPLE OF THE ORE OCCURRENCE ZHYRYCHI (VOLYN)

V. Melnychuk¹, V. Pryhodko²

¹*National University of Water Management and Natural Resources,
11, Soborna St., 33028 Rivne, Ukraine
E-mail: ezelin@rambler.ru*

²*State Enterprise "Ukrainian Geological Company",
10, Geophysicists lane, 02088 Kyiv, Ukraine
E-mail: geo-otdel_pivnich@ukr.net*

Large stratiform deposits of native copper have been discovered among the trap complexes in the sediment cover of the Volyno-Podilska Plate. Large volumes and lateral prevalence of ore-bearing rocks, existence of several stratiform ore levels of the volcanic rocks, native character of the copper mineralization, manifestations of accompanying noble metal mineralization, an opportunity of complex use ore-bearing rocks indicate significant prospective of the Volynskiy copper-bearing region.

Twelve perspective ore-bearing fields have been selected in the region. Resources (mostly inferred) about 16 million tons of copper have been assessed for them. Probable reserves (C_2 -resources), inferred resources (P_1) and reconnaissance mineral resources (P_2) of copper have been assessed for separate ore manifestation.

The economical efficiency of investments in the geological study and industry use of the copper deposits of the Volynian Vend traps an example of Zhyrychi ore manifestation has been grounded. General characteristic of the ore manifestation, the information about copper-bearing horizons, ore-bodies and ores, projective data of the ore manifestation reconnaissance have been enclosed. Technical and economic indicators of advisability of his industry use have been made.

The conclusion is that the biggest income will be received if 0.2 % cut-off grade ores be used, and at the profitability level (78 %) – 0.3 % cut-of grade ores.

Key words: native copper, ore, traps, Volyn, geological exploration, industrial development, profitability.

УДК 553.4:551.311.231(477)

ЗОЛОТО, МІДЬ І СРІБЛО В КОРИ ЗВІТРЮВАННЯ РУДОНОСНИХ ПОРІД РОДОВИЩА БАЛКА ШИРОКА

М. Ковальчук, Ю. Крошко, О. Шестаков

*Інститут геологічних наук НАН України,
вул. Олеся Гончара, 55б, 01601 м. Київ, Україна
E-mail: kms1964@ukr.net
tamagoji.79@mail.ru
olshes@i.ua*

На родовищі Балка Широка рудні поклади й мінералізовані зони розвинуті в різних за віком, генезисом, складом породах – від ультраосновних до кислих, серед як інтрузивних, так і ефузивних утворень. Золоторудні тіла й мінералізовані зони супроводжують ореоли гідротермально-метасоматично змінених порід. Руди золота пов'язані, головню, з сульфідно-поліметалевою мінералізацією. У рудних покладах виявлено кореляційний зв'язок між золотом, міддю та сріблом. По золотоносних породах повсюди розвинута кора звітрювання. У зоні гіпергенезу сульфідні легко руйнуються, і золото, вивільнившись від сульфідів, переходить у міграційні форми й перерозподіляється в профілі кори звітрювання, утворюючи ореоли вторинного золотого збагачення. Завдяки мобілізованому золоту (яке мігрує, перерозподіляється, концентрується) відбувається багатостадійний процес природного збагачення кори звітрювання золотом та його елементами-супутниками. Комплексність аномалій золота і його супутників загалом відображає асоціацію елементів у кристалічному фундаменті, однак шляхи більшості з них в елювії розходяться.

Ключові слова: золото, мідь, срібло, кора звітрювання, вторинні ореоли збагачення, родовище золота Балка Широка, Середнє Придніпров'я.

Кори звітрювання як джерело золота вже давно приваблювали геологів. Однак під час вивчення ендегенних золоторудних проявів через уявлення, що історично склалися, високу хімічну інертність металу за екзогенних умов кори звітрювання трактували лише як сприятливий чинник для формування його розсипів та осадових родовищ. Після того, як з'ясували добру міграційну здатність золота в процесах короутворення, яке контролюване типом звітрювання, складом вихідних порід та низкою інших чинників, увага до вивчення золотоносності кір звітрювання значно зросла. Родовища золота в глинистих корах звітрювання становлять для України новий перспективний геолого-промисловий тип, оскільки на багатьох родовищах і рудопроявах золота України (Сергіївське, Балка Золота, Балка Широка, Юріївське, Майське, Клишівське, Бобрівське, Чемерпільське, Полянецьке, Бакшинське, Савранське, Капітанівське й ін.) розвинута кора звітрювання, вміст золота у якій досягає промислових значень. Просторово-парагенетичне поєднання корінної та гіпергенної золотоносності робить такі об'єкти інвестиційно привабливими.

Родовище Балка Широка, яке вважають найперспективнішим у межах Чортомлицької зеленокам'яної структури Середнього Придніпров'я, розташоване в Нікопольському р-ні Дніпропетровської обл., за 5 км на північ від с. Чкалове. Геологічну

будову, рудно-формаційну, мінералогічну характеристику родовища Балка Широка, характеристику мінералів і мінеральних асоціацій у різні роки висвітлили в виробничих звітах та наукових працях І. Білоус, О. Бобров, С. Бондаренко, М. Кір'янов, А. Корнієнко, В. Монахов, С. Нечаєв, К. Ніколенко, М. Осадченко, В. Петько, С. Рокачов, Ю. Фомін та ін.

Ділянка родовища Балка Широка – це південно-західний фрагмент Широкобалкинської палеовулканічної структури, який оконтурений системою кільцевих дайок. Геологічний розріз родовища утворюють дві групи порід: ефузивні й інтрузивні. З ефузивних найбільше поширені метабазальти й метаандезити, які залягають у вигляді потужних потоків. Їх проривають дайки від ультраосновного до кислого складу. Залізисті кварцити, силікатно-залізисті й карбонатно-залізисті породи пов'язані з інтрузивними утвореннями, часто розташовані на їхніх контактах з ефузивною товщею.

Рудні поклади й мінералізовані зони розвинуті по всіх петротипах порід: від ультраосновних до кислих, серед як інтрузивних, так і ефузивних утворень [9]. Найсприятливішими для локалізації зруденіння є тіла залізистих кварцитів (фон – 36–113 г/т), карбонатно-залізистих і силікатно-залізистих порід, які були механічними й хімічними бар'єрами на шляхах міграції золотоносних гідротермальних розчинів. Золоторудні зони виявляються в породах як прояви дроблення, катаклазу, розсланцювання і брекчіювання, уздовж яких розвинуті окварцювання, карбонатизація та сульфідизація; їхня потужність – до 50 м [5, 9].

Золоторудні тіла й мінералізовані зони супроводжуються ореолами гідротермально-метасоматично (березит-лиственітового ряду) змінених порід, а також ореолами ендегенного розсіяння елементів-супутників золота (Ag, As, Cu, Pb, Zn, зрідка Mo і Bi).

Отже, на родовищі виявлене сингенетичне золоте зруденіння, яке приурочене до порід залізисто-кременистої формації і метаморфізованих осадово-вулканогенних утворень, та накладене епігенетичне, яке супроводжують метасоматичні зміни типу лиственітизації, проплітізації й березитизації.

За мінеральним складом руди золота поділяють на сім типів: золото-кварцовий, золото-сульфідно-кварцовий, золото-сульфідно-залізистий, золото-поліметалевий, золото-колчедановий, золото-кварц-пирит-арсенопиритовий, золото-срібно-поліметалевий. Кожному мінеральному типу руд відповідає самородне золото з відповідними типоморфними ознаками.

Активні детальні дослідження ендегенного золотого зруденіння на родовищі Балка Широка не охопили питань золотоносності палеозой-мезозойської площової кори хімічного звітрювання, яка повсюди залягає на золотоносних породах докембрію.

У корах звітрювання і зонах окиснення золотовмісних сульфідних руд зосереджені значні поклади гідрогенного золота, інтенсивно відбуваються процеси його мобілізації, міграції й концентрації (завдяки активній участі біосу і флювіальних процесів), що визначені окисно-відновним потенціалом та положенням рівня ґрунтових вод.

З огляду на переважний зв'язок золота з мінералами, які легко руйнуються в зоні гіпергенезу, цілком актуальним є дослідження перерозподілу золота в корі звітрювання рудовмісних порід та формування вторинних ореолів золотого збагачення.

Загальні риси зональності кори звітрювання та розподілу в ній золота і його елементів-супутників частково розглянуті в дисертаційній роботі О. Шестакова та його наукових працях зі співавторами [13].

Потужність палеозой-мезозойської площової кори хімічного звітрювання на окремих ділянках родовища Балка Широка досягає 83 м. Профіль кори звітрювання складається з таких зон: зона дезінтеграції і вилуговування (до 16 м); зона гідролізу (до 23 м); зона кінцевого гідролізу та окиснення (до 44 м) [13]. Забарвлення окремих зон і кори звітрювання загалом строкате (біле, ясно-сіре, сіре, червоно-жовте та ін.), зумовлене породами субстрату, по яких утворився елювій, і переважанням певних гіпергенних мінералів. Елювій складений головно уламками материнських порід, кварцом, гідрослюдою, гідрохлоритом, серицитом, каолінітом, гетитом, гідрогетитом, гематитом, сидеритом тощо. Видиме золото в корі звітрювання трапляється зрідка, однак в елювіальній товщі виявлено точки мінералізації і рудопрояви золота. Зокрема, у червоній гематитовій корі звітрювання (св. № 3276) розкрито “залізну шапку” над пластом залістих кварцитів з умістом золота у породі 6,0 г/т. У свердловинах КГК виявлено точки мінералізації (з умістом Au 0,1–0,5 г/т) та рудопрояви потужністю декілька метрів (з умістом Au понад 2,0 г/т).

Фактичним матеріалом досліджень слугували координати й опис свердловин, дані опробування свердловин на золото і його елементи-супутники. На підставі фактичного матеріалу ми побудували літогеохімічні колонки свердловин, які розкрили золотоносну кору звітрювання, та простежили розподіл Au, Cu і Ag у розрізі елювію. За допомогою математико-статистичних методів (пакет прикладних програм Statistica-5) і ГІС-технологій (Golden Software Surfer) визначено параметри статистичного розподілу значень вмісту цих елементів та коефіцієнти кореляції між ними в зонах профілю кори звітрювання (табл. 1, 2); з’ясовано розподіл вмісту елементів підгрупи міді у зонах профілю кори звітрювання (рис. 1); досліджено площовий і вертикальний розподіл золота в елювіальній товщі, а також визначено геохімічні бар’єри та їхні типи; створено структурно-літологічну модель золотоносної кори звітрювання в межах родовища – карту потужності кори звітрювання; карту зональності кори звітрювання; карти поверхонь підшови і поверхні кори звітрювання та її зон; карти розподілу Au, Cu й Ag в корі звітрювання і в окремих її зонах та ін.

На підставі отриманих результатів з’ясовано таке:

- поверхня кори звітрювання й окремих її зон ямчасто-горбиста, зумовлена петрографічною строкатістю порід субстрату та різною їхньою стійкістю до процесів гіпергенезу (рис. 2);
- наявність контрастних аномалій золота в розрізі (рис. 3.) та по латералі кори звітрювання свідчить про активну міграцію гідрогенного золота в профілі кори звітрювання;
- комплексність аномалій золота і його супутників загалом віддзеркалює асоціацію елементів у кристалічному фундаменті – аномалії Au супроводжуються аномаліями Ag, As, Cu, менше – Pb і Ni;
- у корі звітрювання статистично значущою серед елементів підгрупи міді є лише кореляція Cu і Ag в зоні дезінтеграції й вилуговування, зі збільшенням ступеня розкладання золоторудних порід кореляційні зв’язки між Au, Cu і Ag слабшають (див. табл. 2);
- аномалії золота в зоні дезінтеграції й вилуговування загалом збігаються за конфігурацією та інтенсивністю з ореолами, виявленими у материнських породах, і є їхнім продовженням, тобто успадкованими;
- аномалії Au в зонах початкового й кінцевого гідролізу утворилися внаслідок міграції гідрогенного золота в профілі кори звітрювання і його осадження на геохімічних бар’єрах;

Таблиця 1

Параметри статистичного розподілу значень вмісту елементів підгрупи міді в зонах профілю кори звітрювання на ділянці найбільшої концентрації рудних зон

Параметри	Елементи і зони (1–3)								
	Au, $k \cdot 10^{-6} \%$			Ag, $k \cdot 10^{-4} \%$			Cu, $k \cdot 10^{-3} \%$		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Кількість значень:									
загальна	29	120	22	29	118	21	29	118	21
аномальних	1	2	1	1	4	1	–	7	1
неаномальних	$\frac{3^*}{25}$	$\frac{28^*}{90}$	21	28	$\frac{29^*}{85}$	$\frac{3^*}{17}$	29	111	$\frac{15}{5}$
Точка поділу вибірки	0,04	0,02	–	$\frac{5^*}{23}$	1,374	0,03	–	–	11,80
Середнє значення, \bar{C} , %	–/2,60	–/1,80	3,75	–/0,28	–/0,14	–/0,34	8,50	6,80	$\frac{9,10}{17,00}$
Медіана, Me , %	–/1,30	–/1,10	2,30	–/0,17	–0,10	–/0,15	7,54	6,30	$\frac{8,90}{17,00}$
Середньо-квадратичне відхилення (стандарт), σ	–/4,60	–/2,50	4,85	–/0,36	–/0,13	–/0,67	4,43	2,80	$\frac{1,90}{2,70}$
Показник асиметрії, A	–/0,79	–/0,64	0,44	–/0,33	–0,69	–/0,56	–0,63	–1,40	$\frac{-1,30}{0,44}$
Показник ексцесу, E	–/–0,24	–/–0,76	–0,71	–/–1,20	–/–0,99	–/–1,30	0,86	2,20	$\frac{-0,22}{-5,00}$
Коефіцієнт варіації, v , %	–/170	–/140	129	–/130	–/92	–/200	52,10	42	$\frac{21}{16}$
Верхня межа фону, ВМФ	–/7,30	–/4,30	8,60	–/0,64	–/0,27	–/1,00	13,30	10,00	$\frac{11,00}{20,00}$
Нижня межа аномалії, НМА	–/15,00	–/8,40	16,90	–/1,30	–/0,48	–/2,20	20,80	15,00	$\frac{15,00}{25,00}$

П р и м і т к а. Зони: 1 – кінцевого гідролізу; 2 – початкового гідролізу; 3 – дезінтеграції й вилуговування. Зірочкою позначено вміст, менший від межі чутливості аналізу (умовно – 0,00). У числительнику – значення для першої підвибірки, у знаменнику – для другої.

– на межі зон кори звітрювання відбувається зростання водневого показника рН; завдяки цьому виникає лужний геохімічний бар'єр, що спричиняє руйнування комплексу $[AuCl_4]^-$, у вигляді якого золото міститься у розчині [3, 6], та осадження металу на лужному геохімічному бар'єрі;

– наявність аномалій As (який не концентрується на лужному бар'єрі) та їхній взаємозв'язок з аномаліями Au зумовлені тим, що переважно сульфідний тип руд золоторудної мінералізації у кристалічному фундаменті спричиняє формування у корі звітрювання відновного геохімічного бар'єра (додатково до лужного), на кшталт того, який характерний для зон цементації сульфідних родовищ [11]; так виникає комбінований лужно-відновний геохімічний бар'єр, що можливо, згідно з рН–Еh-діаграмами сульфат-сульфідної рівноваги [1];

Таблиця 2

Матриці коефіцієнтів кореляції між елементами підгрупи міді в зонах профілю кори звітрювання центральної частини ділянки родовища Балка Широка (профілі 2 і 3)

Елементи	Au	Ag	Cu
Зона кінцевого гідролізу			
Au	1,000		
Ag	0,164	1,000	
Cu	0,035	0,195	1,000
Зона початкового гідролізу			
Au	1,000		
Ag	0,113	1,000	
Cu	0,074	0,173	1,000
Зона дезінтеграції та вилугування			
Au	1,000		
Ag	- 0,035	1,000	
Cu	- 0,052	0,543*	1,000

*Статистично значимий.

- у профілі кори звітрювання знизу вгору збільшується частка вільного золота і зв'язаного з оксидами, гідроксидами і глинистими мінералами, натомість зменшується частка металу, пов'язаного з сульфідами й іншими мінералами;
- у зоні кінцевого гідролізу аномалії золота утворилися на сорбційному бар'єрі внаслідок його сорбції глинистими мінералами та гідроксидами заліза з розчинів;
- строкатий петрографічний склад порід субстрату, різний літолого-мінеральний склад зон кори звітрювання та міграція елементів у профілі елювію зумовили мозаїчну картину золото-, мідє-, сріблоносності кори звітрювання загалом та окремих її зон, зокрема (рис. 4–6);
- аномалії Au, Cu, Ag просторово розрізнені в різних зонах кори звітрювання;
- у корі звітрювання сланців переважно збагачені золотом зона дезінтеграції й вилугування та зона кінцевого гідролізу; у корі звітрювання залізистих кварцитів найбільше збагачена золотом зона початкового гідролізу; у корі звітрювання порід основного складу золотоносність зменшується вгору за розрізом елювію, хоча іноді ореоли вторинного золотого збагачення формуються в зоні початкового гідролізу.

Отже, завдяки мобілізованому золоту (яке мігрує, перерозподіляється, концентрується) відбувається багатостадійний процес природного збагачення кори звітрювання. Золото концентрується завдяки збагаченню ним продуктів звітрювання внаслідок винесення рухомих петрогенних компонентів або концентрації гіпергенного золота (осадження з розчинів, випадіння колоїдів і тонкодисперсних золотинок, коагуляція золотоносних гелів, адсорбція золота на гідроксидах і оксидах заліза, мангану, гіпергенних мінералах, органіці, глинистих мінералах) на геохімічних бар'єрах у різних зонах профілю елювію з утворенням горизонтів вторинного золотого збагачення.

Перетворення мінералів-концентраторів золота відбувається практично в усіх зонах звітрювання, тому в кожній зоні існує джерело міграційного золота.

Золото, яке вивільнилося з гіпогенних мінералів, зазнає сорбування новоутвореними мінералами, співосаджується з ними на геохімічних бар'єрах або ж виноситься за межі профілю.

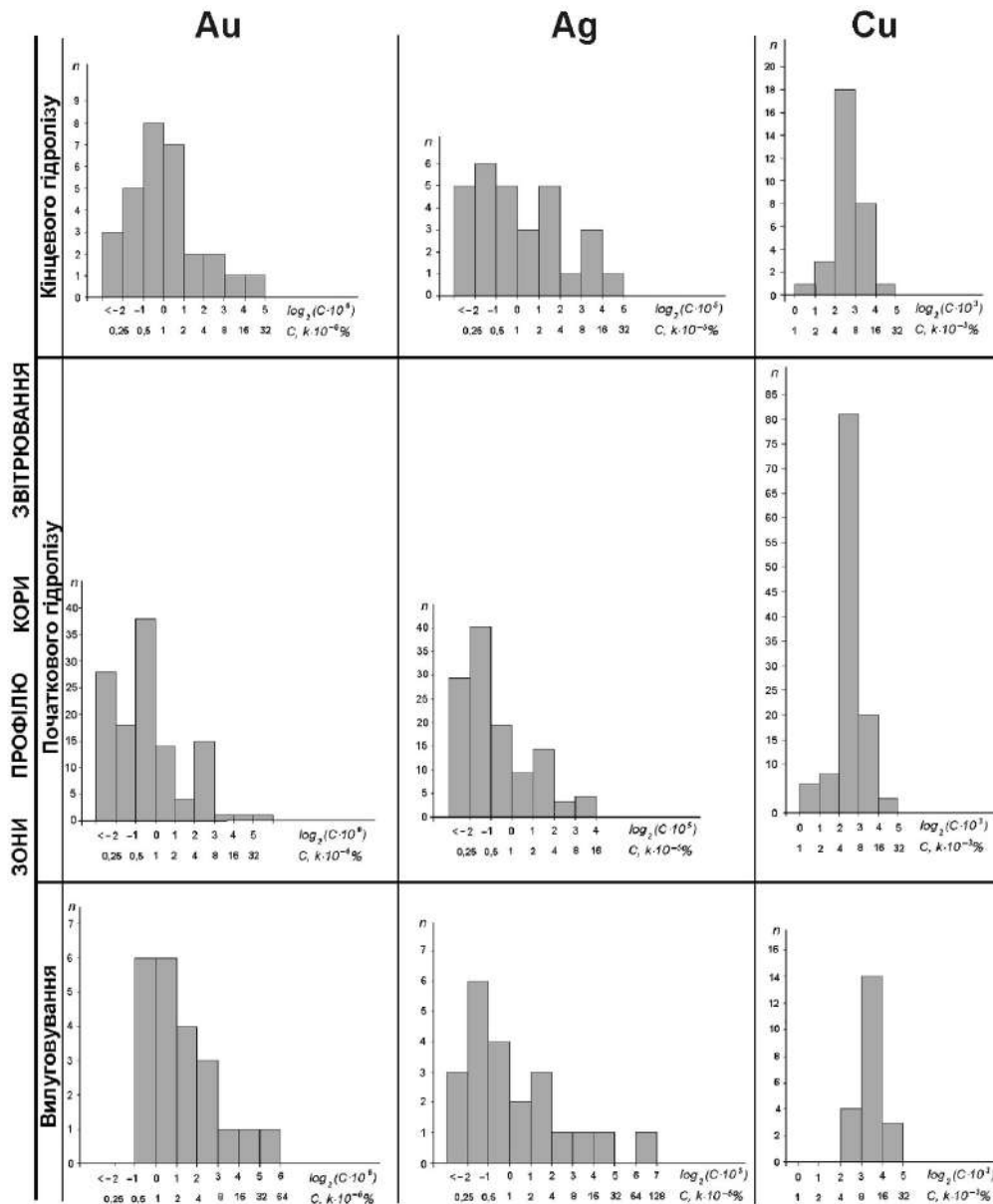


Рис. 1. Гістограми розподілу вмісту елементів підгрупи міді в зонах профілю кори звітрювання центральної частини ділянки золоторудного родовища Балка Широка (профілі 2 і 3).

За гіпергенних умов ендегенне золото зазнає трьох стадій перетворення: розчинення, концентрація в порових розчинах і ґрунтових водах, осадження нових гіпергенних мінеральних форм.

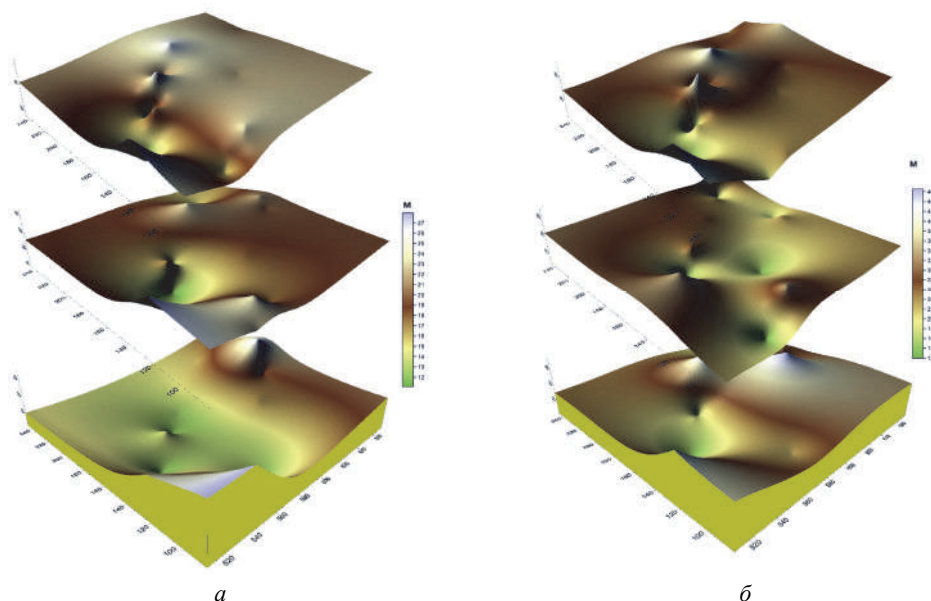


Рис. 2. Карти поверхні (а) та підшови (б) зон кори звітрювання (тут і нижче на рис. 4–6 знизу дугори: зона дезінтеграції й вилугування, зона початкового гідролізу, зона кінцевого гідролізу).

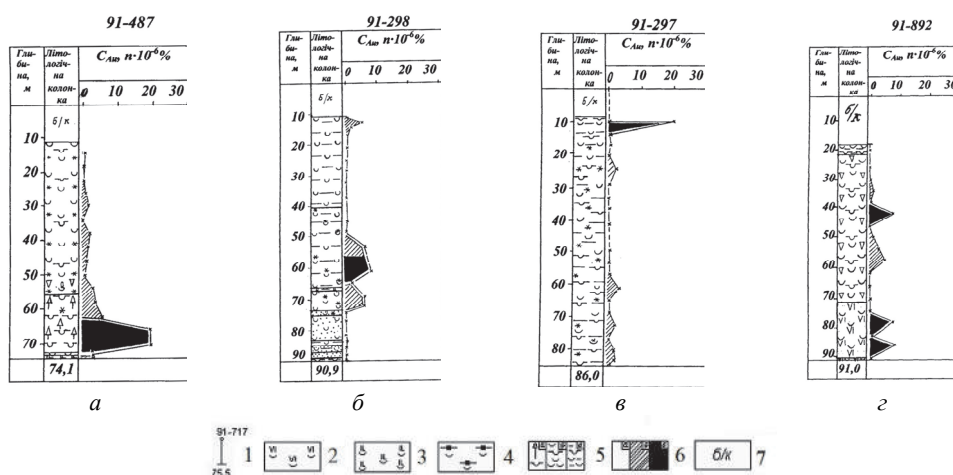


Рис. 3. Розподіл аномалій золота в розрізі кори звітрювання:

a – у нижній частині розрізу; *б* – у середній; *в* – у верхній; *г* – у нижній та середній частинах розрізу; 1 – свердловини КГК, їхні номери (угорі) і глибина (унизу); 2–4 – гідрослюдиста кора звітрювання, зона гідролізу (2 – по метабазитах, 3 – по метадіабазах, 4 – по залістистих кварцитах); 5 – кора звітрювання по сланцях: *a* – структурна (зона дезінтеграції й вилугування), *б* – гідрослюдиста (зона початкового гідролізу), *в* – каолінова (зона кінцевого гідролізу й окиснення); 6 – інтервали з вмістом Au: *a* – вміст Au менший від модального значення вмісту, *б* – вміст Au менший від модального вмісту, який менший від верхньої межі фону, *в* – вміст Au більший від верхньої межі фону; 7 – інтервали буріння без відбирання керн.

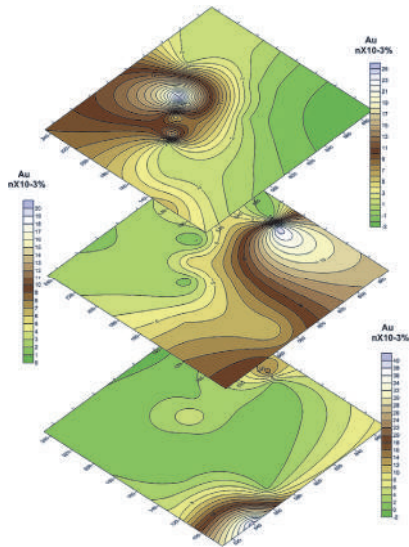


Рис. 4. Розподіл золота в зонах кори звітрювання.

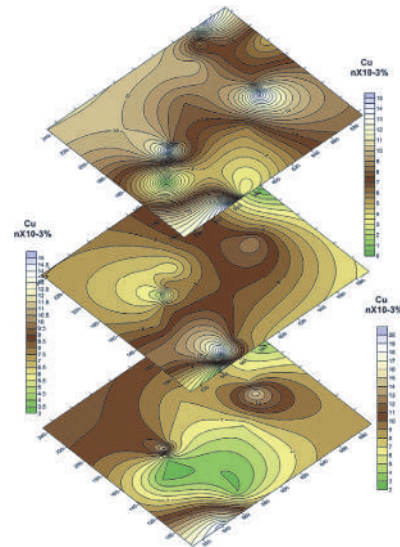


Рис. 5. Розподіл міді в зонах кори звітрювання.

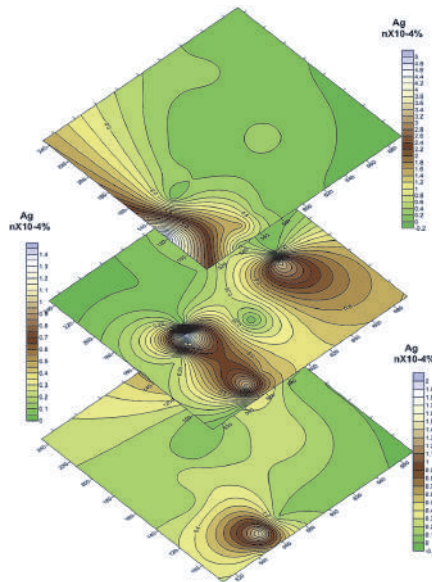


Рис. 6. Розподіл срібла в зонах кори звітрювання.

Золото, розсіяне в ендегенних мінералах, переходить у водний розчин одночасно з їхнім розчиненням і перерозподіляється між рідкою та гіпергенною твердою фазами залежно від характеристик геохімічного середовища. Залишкове золото в корі звітрювання пов'язане з продовженням рудних тіл, а гідрогенне мігрує в профілі; осаджуючись на геохімічних бар'єрах, воно формує ділянки гіпергенної золотоносності.

Геохімічні бар'єри, на яких концентрується золото, зумовлені зміною літолого-мінерального складу в профілі елювію та рН і Eh середовища, а інтенсивність геохімічних аномалій – сорбційними властивостями гіпергенних мінералів субстрату кори звітрювання та наявністю органічної речовини. З огляду на це існують різні за походженням типи аномалій золота і його супутників у корі звітрювання, які притаманні різним частинам її профілю: сорбційний (сорбенти – глинисті мінерали, гідроксиди заліза) і лужний за підлеглого значення відновного.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Барабанов В. Ф. Геохимия / В. Ф. Барабанов. – М. : Недра, 1984. – 463 с.
2. Генетична позиція та масштабність зруденіння родовища Балка Широка в аспекті обговорення деяких принципів генетичної типізації золотих родовищ України / О. Б. Бобров, Ю. В. Ляхов, М. М. Павлунь [та ін.] // Мін. ресурси України. – 2003. – № 3. – С. 4–9.
3. Голева Г.А. Гидрогеохимия рудных элементов / Г. А. Голева. – М. : Недра, 1977. – 216 с.
4. Золото-джеспилитовое оруденение Балки Широкая (Среднее Приднепровье) / Ю. А. Фомин, Л. Т. Савченко, Ю. Н. Демихов [и др.] // Геол. журн. – 1994. – № 3. – С. 84–95.
5. Зона вторичного обогащения на золоторудном месторождении Балка Широкая (Среднеприднепровский блок Украинского щита) / И. Р. Белоус, С. А. Рокачев, Н. Н. Кирьянов [и др.] // Доп. НАН України. – 1999. – № 5. – С. 125–128.
6. Кислый сорбционный барьер для золота в зоне гипергенеза рудных месторождений / Б. А. Колотов, Т. С. Спасская, Л. И. Миначева, Б. Б. Вагнер // Геохимия. – 1975. – № 12. – С. 1898–1900.
7. Ковальчук М. С. Особливості міграції золота в еволюційно-генетичному ряду залишкових кір звітрювання і золотоносних розсипів / М. С. Ковальчук // Геол. журн. – 2001. – № 2. – С. 94–102.
8. Литолого-структурный контроль оруденения на месторождении золота Балка Широкая / В. Н. Петько, А. И. Корниенко, Н. Н. Кирьянов [и др.] // Мін. ресурси України. – 1998. – № 4. – С. 39–41.
9. Металлические и неметаллические полезные ископаемые Украины. Том 1. Металлические полезные ископаемые / [Д. С. Гурский, К. Е. Есипчук, В. И. Калинин и др.]. – Киев ; Львов : Центр Европы, 2005. – 785 с.
10. Новые данные о геологии и условиях образования золоторудного месторождения Балка Широкая / А. Б. Бобров, А. А. Сиворонов [и др.] // Відомості АГН України. – 1997. – № 4. – С. 86–92.
11. Перельман А. И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза / А. И. Перельман. – М. : Недра, 1972. – 288 с.
12. Фомин Ю. А. Золото-полиметаллическое рудопроявление Балка Широкая (Среднее Приднепровье) / Ю. А. Фомин, Ю. Н. Демихов, Ю. А. Шибецкий // Минерал. журн. – 1996. – Т. 18, № 1. – С. 74–87.

13. Шестаков О. Ю. Золото та його елементи-супутники в корі звітрювання родовища Балка Широка / О. Ю. Шестаков, М. С. Ковальчук // Пошукова та екологічна геохімія. – 2010. – № 1. – С. 53–63.

*Стаття: надійшла до редакції 03.08.2015
прийнята до друку 23.10.2015*

GOLD, COPPER AND SILVER IN THE CRUST OF WEATHERING OF ORE-BEARING ROCKS AT THE BALKA SHYROKA DEPOSIT

M. Kovalchuk, Yu. Kroshko, O. Shestakov

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

Ore deposits and mineralized zones at the gold deposit Balka Shyroka (Middle-Dnieper region) are developed in the rocks of different age, origin and composition: from ultramafic to felsic, among both intrusive and extrusive. Gold ore bodies and mineralized zones are accompanied by halos of hydrothermal-metasomatically altered rocks. Gold ore mainly associate with sulphide-polymetallic mineralization. There is the correlation between gold, copper and silver in the ore bodies.

The capacity of Palaeozoic-Mesozoic area crust of chemical weathering in some parts of the deposit is up to 83 m. The profile of the crust of weathering consists of the following zones: a zone of disintegration and leaching (up to 16 m); zone of hydrolysis (up to 23 m); zone of final hydrolysis and oxidation (up to 44 m). Different colour of individual zones (white, light gray, gray, red-yellow, etc.) is due to the petrographic composition of the primary rocks, which formed the eluvium, and a preponderance of certain supergene minerals. Visible gold in the crust of weathering is rare, however, in eluvial deposits we found the point of mineralization and ore occurrences of gold.

Sulphides are easily destroyed in the hypergenesis zone. The gold releases from minerals-concentrators, simultaneously with their dissolution proceeds in aqueous solution and redistributes between the liquid and supergene solid phases (depending on the geochemical environment). The residual gold in the crust of weathering associates with the continuation of the ore bodies, and hydrogenic gold migrates in the profile; precipitating on geochemical barriers, it creates areas of supergene gold mineralization. Geochemical barriers, on which the gold concentrates, are conditioned by change in lithologic and mineral composition in the eluvium profile, and by the pH and Eh of the environment. The intensity of the geochemical anomalies is due to sorption properties of supergene minerals from the crust of weathering substrate and the presence of organic matter. Therefore, there are different origin types of anomalies of gold and his satellites in different parts of the crust of weathering profile. We distinguish among geochemical barriers the sorption (sorbents – clay minerals and iron hydroxides), alkali and reducing (plays a subordinate role).

Thanks to mobilized gold (which migrates, is redistributed and concentrated) the multi-stage process of natural gold concentration in the crust of weathering and of gold's elements-satellites happens. The complex character of anomalies of gold and its satellites generally reflects the asso-

ciation of elements in the crystalline basement, but in alluvium, the ways of most of them diverge.

Gold deposits in clay crusts of weathering are a new perspective for Ukraine geological and industrial type, because many of the deposits and ore occurrences have crusts of weathering with industrial gold content. Spatial and paragenetic association of the original and the supergene gold mineralization makes such objects attractive for investment.

Key words: gold, copper, silver, crust of weathering, secondary enrichment halos, gold deposit Balka Shyroka, Middle-Dnieper region.

UDC 558.493.5.041:552.33(480)

PECULIARITIES OF THE MINERAL COMPOSITION AND ORIGIN OF THE SIILLINJARVI CARBONATITES (FINLAND)

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

*Ivan Franko National University of Lviv,
4, Hrushevskiyi St., 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: vgul@ukr.net*

The article presents the results of investigations of the Precambrian carbonatites (alvikites and beforecites) from the Siillinjarvi deposit (Finland). The carbonatites intruded into the older phlogopite-bearing rocks – syenites and glimmerites. Dolomite and calcite are the main minerals of the carbonatites (more than 70 % of the total carbonatite volume). Apatite, tetraferriphlogopite and richterite are the secondary minerals. The accessory minerals are presented by strontianite, monazite, pyrochlore, baddeleyite, ilmenite, magnetite and pyrite. We established the stable chemical composition of the phlogopite. Take into consideration carbonates homogeneity and absence of their secondary phases we estimated crystallization temperature about 540 °C (according to the Talantsev's thermometer), and it is close to crystallization temperature of the coexisting carbonates according to isotopic calculations. Apatite of the deposit is rich in strontium and considerable variations of the strontium isotopes are characteristic. Isotopic composition of carbon and hydrogen from the Siillinjarvi carbonates are also variable, and often are not similar to the typical for young carbonatites.

Key words: carbonatite, igneous silicate rocks, apatite, tetraferriphlogopite, petrogenesis, isotopes of C, O, Sr, Siillinjarvi, Finland.

Carbonatites are relatively rare rocks composed mainly endogenic carbonates with some silicates and minor minerals of rare metals, REE, U and Th, etc. After first observations of carbonatites in the Fen complex, SE Norway [10], idea about their magmatic origin has been proposed. Since this recognition, a number of studies were performed on geology, mineralogy, origin and economic geology of carbonatites. Concentric and zonal shapes of the main carbonatite-bearing complexes are typical for their Phanerozoic varieties [3]. Paragenetic relationships of the ultrabasic rocks, alkaline rocks and carbonatites are indispensable conditions to establish real carbonatites in contrast to late carbonate veins, nests, and banded bodies, which are common inside zones of secondary alteration and hydrothermal halos. General similarity in mineral compositions and shapes carbonatites and late carbonates led to appearance a number of definitions to determine carbonatites, which combine different terms from magmatic up to metasomatic processes [1, 9, 12, 32]. Up to present time in the scientific literature we can meet harden discussions on the term “carbonatites”, and there are about ten versions of the term [15, 16, 19, 21, 25, 26]. In addition to primary structural, geological, and petrographic criterions to establish real carbonatites [3, 25] now geologists use geochemical, isotope and petrologic evidences for these purposes. For example, due to fundamental isotopic investigations of carbonates from carbonatites [14] limits of oxygen and carbon isotope marks have

been determined for typical carbonatites (“Oka box”). Besides clear evidence of carbonatite magmatic lavas from Oldoinyo Lengai, Tanzania [29] still now some geologists develop ideas on metasomatic origin of carbonatites, but another [23] note about success in investigation of relationship between carbonatite and kimberlite magmas. Different arguments on magmatic or metasomatic origin of carbonatites reflect real differences of mechanisms carbonatites formation from place to place in accordance to their evolution.

More complicated evidences we need to determine peculiarities of formation for the Precambrian carbonatites. Commonly they have linear shape, very often not all three rocks (ultrabasic, alkaline and carbonatites), which are typical for the Phanerozoic complexes, we can determine in association with carbonatites. Poorer specific for carbonatites rare metals mineralization, and wall rock alterations of the primary varieties are also problems for detection of the Precambrian carbonatites. Among the Precambrian carbonatites most old are the Siilliniarvi carbonatites, Eastern Finland [22, 28, 34, 40]. Since their discovery in 1950, they are examples of the Precambrian carbonatites due to old age and since 1979 – as a source of apatite and carbonate concentrates with some accompanies components for industry of Finland [28, 31, 37].

First idea on carbonatites origin evolved from transformation of limestone substratum and skarns [33, 35] up to modern points of view, which include mechanism of magma melting of the upper mantle [8, 29]. Basement of present models of carbonatite formation includes system of geological, mineralogical, and isotopic data [26, 27, 36, 38], and for the Precambrian carbonatites they are the only way to do conclusions on the carbonatites appearance.

To understand main peculiarities of the Siilliniarvi’s carbonatites origin we compared its characteristics with other possible Precambrian carbonatites of Siberia and of the Ukrainian Shield [4, 5, 7, 39].

Geological setting and main rocks types. Geological ideas on main rocks groups and structure of the Siiliniarvi deposit varied since the first systematic reports [31]. To describe carbonate rocks of the Siiliniarvi deposit as carbonatites, K. Puustinen [31] used the Heinrich’s definition [19] and pointed out for its purpose the association of ultramafic and alkaline rocks with carbonatites. This definition is close to opinion of A. Kukhareenko and co-authors [3, 11] for the Phanerozoic carbonatites in close association with the ultrabasic and alkaline rocks, which are surrounding of fenites. But, in contrast to the Phanerozoic complexes with carbonatites, K. Puustinen [31] suggested glimmerites of the Siiliniarvi deposit as an analogous to the ultramafic rocks and indicated only sporadically development of fenites. In bigger scale at the scheme of distribution carbonatites and lamprophyres in the Fennoscandian Shield (Fig. 1) the Siiliniarvi carbonatites have been suggested as with no associated silicate rocks [37], and at the modern Yara’s map of the deposit we can see wider development of the fenites and absence of syenite (Fig. 2).

According to proposed schemes [31, 34] glimmerites of the deposit as primary ultramafic phases were intruded into the host granitic gneisses and system of the sub-vertical carbonate veins is developed in several stages inside the glimmerites. The carbonate veins jointly form main carbonatite tabular body about 16 km long and up to 1.5 km wide. It was assumed early [31] that intrusion of glimmerite was followed by intrusion of syenites in the marginal zone of the glimmerite and the surrounding bedrock, but later the syenitic rocks as well as glimmerites were regarded by P. Herms [34] as fenitized host rocks. The radiometric age of the complex ranges from 2 000 up to 2 900 million years, and the oldest formation age of carbonatites was inferred from U/Pb investigations on zircons as 2.605 ± 0.006 Ga [20, 22, 31, 34, 40].

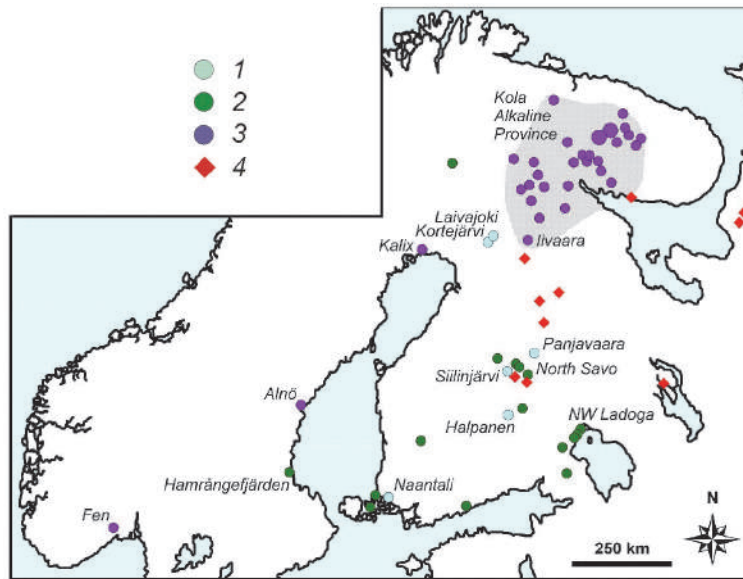


Fig. 1. The spatial distribution of carbonatites, lamprophyres and kimberlites in the Fennoscandian Shield [37]:

1 – carbonatites with no associated silicate rocks; 2 – shoshonitic lamprophyres with or without associated granitoids; 3 – ultramafic lamprophyres, carbonatites and associated alkaline silicate rocks; 4 – kimberlites of the first and second groups.

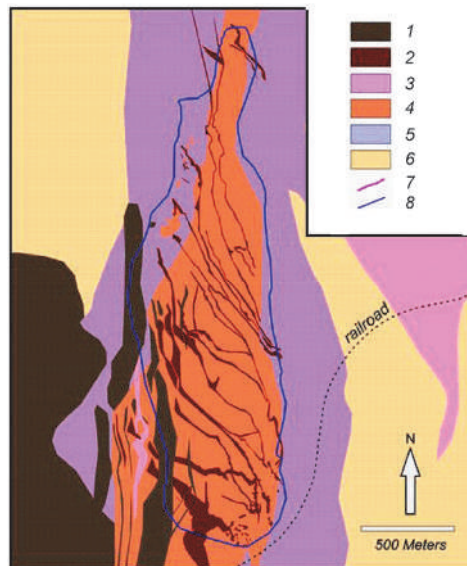


Fig. 2. Geological map of the Siilinjärvi carbonatite complex (the area of the main pit) [28].

1 – tonalite-diorite; 2 – diabase; 3 – granite; 4 – ore; 5 – fenite; 6 – gneiss; 7 – melasyenite dyke; 8 – current pit outline.

Mineral composition of the rocks. More than 25 minerals are established in the rocks of the Siillinjarvi deposit [28, 31, 37]. Besides dolomite and calcite (up to 70 % and more of total volume of the carbonatites), apatite, phlogopite, tetraferriphlogopite, richterite are common components of the rocks.

Sometimes white carbonatites (Fig. 3) contain rich in colourless apatite and silicates strips and nests more dark in colour. Phlogopite, richterite are main minerals of the glimmerites, and carbonates (less than 50 %) and apatite and zircon are minor phases [31].



Fig. 3. Contact of light carbonatite and carbonatite rich in tetraferriphlogopite.

In contrast to small grains of apatite in carbonatites, in parts of dark and rich in tetraferriphlogopite glimmerites apatite grains are bigger in size and gray-green in color (Fig. 4). Strontianite, monazite, pyrochlore, baddeleyite, ilmenite, magnetite and pyrite are present as accessory minerals in the rocks [31]. Microcline with small amount of albite is minor minerals in the syenites, and absence of nepheline. Dark minerals are represented by aegirine-augite and actinolite. Some pegmatoid parts of syenites contain titanite rich in Nb. There is also information about finds of fergusonite and columbite [31].

Siillinjarvi carbonatite complex is one of the oldest carbonatite deposits in the world with in situ grade 4.2 % P_2O_5 with automated XRF/XRD for on-line analyses in the concentrator. Siillinjarvi Phosphate Mine currently owned and operated by Yara. Production of the apatite concentrates started in 1979 and has been in continuous operation since then firstly from the Sarkijarvi pit and from the Saarinen pit later (2012).

Carbonates. According to observations with thin sections dolomite and calcite varieties of the carbonatites of the Siillinjarvi deposit are developed independently. We did not found any substitutions between calcites and dolomites in the carbonatites, and we assumed that chemical compositions of the carbonates reflect its primary phases.



Fig. 4. Apatite crystal surrounding by tetraferriphlogopite rose.

Chemical compositions of the carbonates (Table 1) are relatively homogenous, and at the compositional diagram (Fig. 5) we can see two isolated fields – one of the pure calcites, and second – of dolomites. Taking into consideration homogeneity of the carbonates and absence of secondary phases, we calculated its crystallization temperature with the Talantsev's geothermometer [6] approximately under 540 °C. It is close to the crystallization temperatures obtained by calculations after isotopic data for the coexisting carbonates [13].

Tetraferriphlogopite. During investigations of the tetraferriphlogopite of the Siillinjarvi deposit in thin sections, we found its high homogeneity. Its chemical compositions (Table 2) are relatively stable and at the compositional diagram (Fig. 6), the tetraferriphlogopites form compact and isolated field. Obtained data confirm previous conclusions [30, 31] about absence of alteration of the primary phlogopite.

Apatite. In the Siillinjarvi deposit the mineral occurs mainly as irregular grains up to a few millimetres in carbonatites and glimmerites. Sometimes apatite grains up to a few centimetres with vague crystallographic forms are present in glimmerites surrounding by aggregates of tetraferriphlogopite (See Fig. 2).

Main peculiarities of chemical composition of apatite from the Siillinjarvi deposit are deficiency of phosphorus and high strontium concentration (Table 3) [31]. Last is typical for apatite from the Phanerozoic alkaline rocks (up to 5.5 % SrO in Murun and Khibiny massifs) and carbonatites.

At the binary diagram (Fig. 7), which reflects strontium and calcium isomorphic substitutions, high strontium concentrations in apatite from the Precambrian linear carbonatites of Ukraine [5, 39] and apatite poor in strontium from the Precambrian carbonate-bearing rocks [17] are shown.

Table 1
Chemical composition and formula coefficients of carbonates from Siilinjarvi deposit

Com- po- nents	Number of the analysis										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
MgO	0.52	0.38	0.59	17.48	17.46	17.35	17.72	17.34	17.82	1.55	1.66
CaO	55.02	56.84	54.26	31.15	30.34	32.40	30.63	29.87	32.66	52.84	51.30
MnO	0.19	0.65	0.29	0.74	0.12	0.51	0.30	0.39	0.37	0	0.63
FeO	0.76	0.59	0.68	3.85	3.02	3.36	3.17	2.83	3.25	0.63	0.25
NiO	0.49	0	0.64	0	0	0	0	0.20	0	0.46	0.39
SrO	1.52	0.63	0.75	0.74	0	1.34	0.50	0.52	0.73	1.64	1.17
Σ	58.49	59.09	57.21	53.96	50.94	54.96	52.32	51.15	54.83	57.12	55.40
Ca	0.95	0.97	0.96	1.05	1.06	1.07	1.05	1.05	1.08	0.93	0.93
Mg	0.01	0.01	0.01	0.82	0.85	0.80	0.85	0.85	0.82	0.04	0.04
Mn	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01
Fe ²⁺	0.01	0.01	0.01	0.10	0.08	0.09	0.08	0.08	0.08	0.01	0.00
Sr	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
Ni	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01
Σ	1	1	1	2	2	2	2	2	2	1	1

Table 2
Chemical composition and formula coefficients of tetraferroflogopite from Siilinjarvi deposit

Components	Number of the analysis				
	1	2	3	4	5
SiO ₂	40.22	39.98	40.44	40.54	40.54
Al ₂ O ₃	6.69	6.83	6.26	6.73	6.88
TiO ₂	0.22	0.42	0.17	0.39	0.34
FeO	6.80	9.00	7.00	6.80	7.20
Fe ₂ O ₃	6.88	4.85	6.79	7.56	6.54
MgO	22.61	21.85	22.78	23.23	23.06
MnO	0.20	0.36	0	0.37	0.40
CaO	0.03	0.08	0.01	0.14	0
Na ₂ O	0	0	0	0	0.15
K ₂ O	10.93	10.96	10.74	10.87	11.32
Σ	94.58	94.33	94.19	96.63	96.43
Si	3.01	3.23	3.04	2.98	2.99
Al	0.59	0.65	0.55	0.58	0.60
Ti ⁴⁺	0.01	0.03	0.01	0.02	0.02
Fe ³⁺	0.39	0.29	0.38	0.42	0.36
Σ	4.00	4.19	3.98	4.00	3.97
Fe ²⁺	0.43	0.61	0.44	0.42	0.44
Mg	2.52	2.63	2.55	2.54	2.53
Mn ²⁺	0.01	0.02	0.00	0.02	0.02
Σ	2.96	3.26	2.99	2.98	3.00
Ca	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
K	1.04	1.13	1.03	1.02	1.06
Σ	1.05	1.13	1.03	1.03	1.09

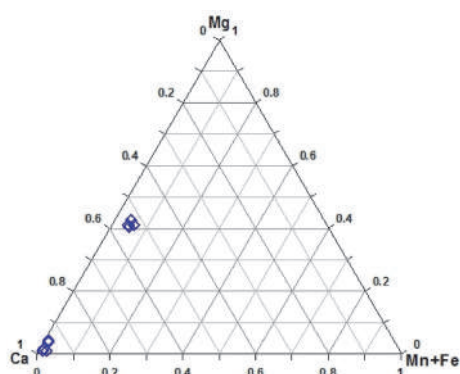


Fig. 5 Variations of the Siilinjärvi's carbonates compositions on the diagram Ca–Mg–(Mn²⁺+Fe²⁺).

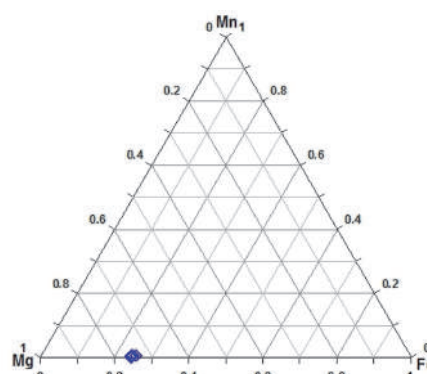


Fig. 6. Variations of the Siilinjärvi's tetraferryflogopites compositions on the diagram Mg–Mn–Fe.

Table 3

Chemical composition and formula coefficients of apatite from Siilinjärvi deposit

Components	Number of the analysis			
	1	2	3	4
P ₂ O ₅	38.11	37.06	37.56	38.31
CaO	56.40	55.23	55.12	56.22
K ₂ O	0	0.37	0.10	0.11
MnO	0.27	0	0	0
MgO	0.22	0	0	0
FeO	0.13	0	0	0
Σ	95.14	92.66	92.79	94.64
P ₂ O ₅	2.96	2.96	2.98	2.98
Ca	5.54	5.58	5.54	5.54
Mn	0.02	0.00	0.00	0.00
Mg	0.03	0.00	0.00	0.00
Fe	0.01	0.00	0.00	0.00
K	0.00	0.04	0.01	0.01
Σ	5.60	5.63	5.55	5.55

Isotopic compositions of Sr in apatite of the Siilinjärvi deposit are variable [13, 34] and are close to the crust marks in apatite from the glimmerites and the Precambrian metasedimentary carbonate rocks [2, 17, 24]. At the same time the lowest Sr isotope ratios of apatites and carbonates from the Siilinjärvi carbonatites (0.70137) are in the range of bulk silicate Earth and higher than those from Canadian carbonatites of similar ages [20, 34].

System investigations of the geology, mineralogy and petrology of the Siilinjärvi deposit [20, 28, 31, 40] has been shown, on one hand, the presence of carbonatites in the Fennoscandian Shield Archean rocks, which are characteristic for more young, Phanerozoic complexes, and on the other hand – their diversity by linear form, reduced and specific in composition ultramafic and alkaline rocks, common for ultrabasic-alkaline complexes with carbonatites, poor in minerals with rare metals and REE specialization or its absence, etc.

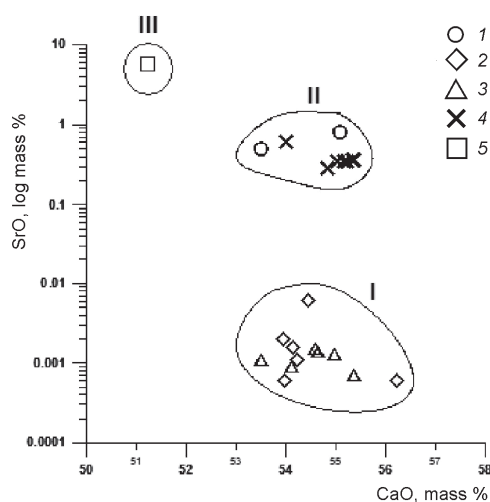


Fig. 7. Variations of apatite compositions on the diagram CaO–SrO:

1 – from calcite carbonatites of the Behim-Chokrak (Chernihiv zone, Pre-Azov region, Ukraine); 2 – from the Precambrian Mg-skarn; 3 – from the Precambrian apatite bearing carbonate rocks; 4 – from kimberlites; 5 – from alkaline metasomatic rocks of the Murun massif (North-Western Aldan, Siberia). Fields of the apatite of similar chemical composition: I – from the Precambrian Mg-skarns and apatite bearing carbonate rocks; II – from kimberlites and calcite carbonatites of the Behim-Chokrak; III – from alkaline metasomatic rocks of the Murun massif.

Exploration and mining for some decades of the Siillinjarvi deposit in open pits promoted in news data about the deposit [28, 37], but final decision on origin of the carbonatites and associated rocks are still far.

Modern data on peculiarities of geological and structural position as well as chemical and mineralogical compositions of the rocks and minerals of the Siillinjarvi deposit can be used as special etalon for the Precambrian linear carbonatites to estimate evolution of Precambrian endogenous formations. There is similarity of the Siillinjarvi deposit and other Precambrian deposits [5, 7, 39] by linear shape of the main carbonatite bodies, but there is not direct analogous in composition and transformation of the primary rocks of the deposits. Glimmerites are regarded as products of alteration of ultramafic initial rocks, but there is a big homogeneity among tetraferriphlogopite grains. The silicate rocks of the Siillinjarvi deposit have close chemical compositions to typical relatively fresh ultramafic rocks, but we cannot retrace all line of transformations in the glimmerites. Similar peculiarity is characteristic of the carbonates.

Minerals of rare metals and REE, characteristic of the Phanerozoic carbonatites, have been found only in small amounts or are absent at all. Besides high strontium concentration in apatite another strontium minerals typical for carbonatites are very rare in the Siillinjarvi deposit.

Isotopic compositions of carbon and oxygen in carbonates of the Siillinjarvi deposit are also heterogeneous and deflected from typical for limits of young carbonatite [14]. Relatively high data for isotopically heavy carbon ($\delta^{13}\text{C} = -3.7\text{‰}$, PDB) from the carbonatites are close to characteristics which we found in carbonates formed in near surface conditions [18].

REFERENCES

1. Багдасаров Ю. А. О принципиальной возможности определения критериев прогнозирования и оценки рудоносности карбонатитовых массивов / Ю. А. Багдасаров // Разведка и охрана недр. – 2007. – № 4. – С. 16–22.
2. Генетические особенности апатит-карбонатных пород селигдарского типа (Алдан) в свете новых данных по вариациям изотопов углерода и стронция / А. Р. Энтин, А. И. Зайцев, Н. И. Ненашев [и др.] // Докл. АН СССР. – 1987. – Т. 287, № 5. – С. 1228–1232.
3. Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии / [А. А. Кухаренко, М. П. Орлова, А. Г. Булах и др.]. – М. : Недра, 1965. – 772 с.
4. Кривдик С. Г. О связи карбонатитового и кимберлитового магматизма (на примере докембрийского карбонатитового комплекса Приазовья / С. Г. Кривдик // Геохимия и рудообразование. – 1980. – № 8. – С. 66–78.
5. Кривдик С. Г. Щелочной магматизм Приазовья / С. Г. Кривдик, Н. В. Безсмолова, А. В. Дубина // Наук. праці УкрНДМІ НАН України. – 2009. – № 5, ч. 2. – С. 158–166.
6. Таланцев А. С. Геотермобарометрия по доломит-кальцитовым парагенезисам / А. С. Таланцев. – М. : Наука, 1989. – 200 с.
7. Alkaline Rocks and Carbonatites of the World. Part 2: Former USSR / L. N. Kogarko, V. A. Kononova, M. P. Orlova, A. R. Woolley. – London ; New York : Chapman and Hall, 1995. – 226 p.
8. Blichert-Toft J. Precambrian alkaline magmatism / J. Blichert-Toft, N. Arndt, J. Ludden // Lithos. – 1996. – Vol. 37. – P. 97–111.
9. Brassinnes S. Magmatic evolution of the differentiated ultramafic, alkaline and carbonatite intrusion of Vuoriyarvi (Kola Peninsula, Russia). A LA-ICP-MS study of apatite / S. Brassinnes, E. Balaganskaya, D. Demaiffe // Lithos. – 2005. – Vol. 85. – P. 76–92.
10. Brogger W. C. Die Eruptivgesteine des Kristianiagebietes, IV. Das Fengebiet in Telemark, Norwegen / W. C. Brogger. – Kristiania, 1921. – 408 p.
11. Bulakh A. G. Overview of carbonatite-phoscorite complexes of the Kola Alkaline Province in the context of a Scandinavian North Atlantic Alkaline Province / A. G. Bulakh, V. V. Ivanikov, M. P. Orlova // Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: The Key Example of the Kola Alkaline Province. – The Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, 2004. – P. 1–43.
12. Burke K. Geoinformatic approach to global nepheline syenite and carbonatite distribution: Testing a Wilson cycle model / K. Burke, S. Khan // Geosphere. – 2006. – Vol. 2, N 1. – P. 53–60.
13. Carbonatite metasomatism: evidence from geochemistry and isotope composition (U-Pb, Hf, O) on zircons from two Precambrian carbonatites of the Kola alkaline province / M. Tichomirowa, M. Whithehouse, A. Gerdeos, J. Götze // Goldschmidt Conference, 2012. – P. 875.
14. Deines P. Stable isotope variations in carbonatites / P. Deines // Carbonatites – Genesis and Evolution. – London : Unwin Hyman, 1989. – P. 301–359.

15. Fourcade S. Metasomatic effects related to channelled fluid streaming through deep crust: fenites and associated carbonatites (In Ouzzal Proterozoic granulites, Hoggar, Algeria) / S. Fourcade, J.-R. Kienast, K. Oozegane // *Journal of Metamorphic Geology*. – 1996. – Vol. 14, N 6. – P. 763–781.
16. Green D. H. Mantle metasomatism by ephemeral carbonatite melts / D. H. Green, M. E. Wallace // *Nature*. – 1988. – Vol. 336. – P. 459–462.
17. Guliy V. N. Main features of composition and origin of apatite deposits in metamorphic rocks of the Aldan Shield, Siberia, Russian Federation / V. N. Guliy // *Trans. Inst. Min. Metall.* – 1995. – Vol. 104. – P. B171–B178.
18. Guliy V. N. Carbon and oxygen isotopic compositions of carbonates from Precambrian apatite-bearing carbonate rocks of the Aldan Shield / V. N. Guliy, H. Wada // *Lithology and Mineral Resources*. – 2004. – Vol. 39. – P. 243–253.
19. Heinrich E. W. *The Geology of Carbonatites* / E. W. Heinrich. – Chicago : Rand McNally & Co., 1966. – 555 p.
20. Isotopic compositions of noble gas and carbon in the Archean carbonatites from the Siilinjärvi mine, central Finland / Matsumoto Takuya, Maruoka Teruyuki, Matsuda Junichi [et al.] // *Goldschmidt Conference, 2008*. – P. 873.
21. Kapustin Yu. L. On the origin of carbonatites / Yu. L. Kapustin // *Intern. Geol. Rev.* – 1977. – Vol. 19. – P. 997–1008.
22. Karhu J. A. Radiometric ages and isotope systematics of some Finnish carbonatites / J. A. Karhu, I. Manttari, H. Huhma // *Res. Terrae*. – 2001. – Ser. A. – Vol. 19. – P. 8.
23. Kjarsgaard B. A. The genesis of carbonatites by immiscibility / B. A. Kjarsgaard, D. L. Hamilton // *Carbonatites – Genesis and Evolution*. – London : Unwin Hyman, 1989. – P. 388–404.
24. Lead- and strontium-isotope composition of apatite-silicate and apatite-carbonate ores in Aldan Shield / Yu. D. Pushkarev, V. N. Guliy, M. P. Kravchenko, G. I. Ryungenen // *12 Всесоюз. симпозиум по стабильным изотопам в геохимии : тез. докл.* – М., 1989. – С. 10–11.
25. Le Bas M. J. Diversification of carbonatite / M. J. Le Bas // *Carbonatites – Genesis and Evolution*. – London : Unwin Hyman, 1989. – P. 428–447.
26. Mitchell R. M. Carbonatites and carbonatites and carbonatites / R. M. Mitchell // *Can. Mineral.* – 2005. – Vol. 43, N 6. – P. 2049–2068.
27. New evidence from a calcite-dolomite carbonatite dyke for the magmatic origin of the massive Bayan Obo ore-bearing dolomite marble, Inner Mongolia, China / M. J. Le Bas, Xueming Y., R. N. Taylor [et al.] // *Mineralogy and Petrology*. – 2007. – Vol. 90. – P. 223–248.
28. O'Brien H. The Archean Siilinjärvi carbonatite complex / H. O'Brien, E. Heilimo, P. Heino // *Mineral Deposits of Finland*. – Amsterdam : Elsevier, 2015. – P. 327–343.
29. Origin of carbonatites by liquid immiscibility / D. L. Hamilton, I. C. Freestone, J. B. Dawson, C. H. Donaldson // *Nature*. – 1979. – Vol. 279. – P. 52–54.
30. Poutiainen M. Fluids in the Siilinjärvi carbonatite complex, eastern Finland: Fluid inclusion evidence for the formation conditions of zircon and apatite / M. Poutiainen // *Bull. Geol. Soc. Finland*. – 1995. – Vol. 67, part 1. – P. 3–18.
31. Puustinen K. Geology of the Siilinjärvi carbonatite complex, Eastern Finland / K. Puustinen // *Bulletin de la Commission Geologique de Finlande*. – 1971. – N 249. – 43 p.

32. Subducted carbonates, metasomatism of mantle wedges, and possible connections to diamond formation: An example from California / M. N. Ducea, J. Saleeby, J. Morrison, V. Valencia // *Amer. Mineral.* – 2005. – Vol. 90, N 5–6. – P. 864–870.
33. Suomen kalkkikivi. Summary: Limestones in Finland / P. Eskola, V. Hackman, A. Laitakari, W. W. Wilkman // *Geologinen tutkimuslaitos, Geoteknillisi julkaisuja.* – 1919. – Vol. 21. – P. 127–128.
34. The mineral isotope composition of two Precambrian carbonatite complexes from the Kola alkaline province – Alteration versus primary magmatic signatures / M. Tichomirowa, G. Grosche, J. Götze [et al.] // *Lithos.* – 2006. – Vol. 91. – P. 229–249.
35. Watkinson D. H. Phase equilibrium studies bearing on the limestone-assimilation hypothesis / D. H. Watkinson, P. J. Wyllie // *Geol. Soc. of Amer. Bull.* – 1969. – Vol. 80. – P. 1563–1576.
36. Wolley A. R. The spatial and temporal distribution of carbonatites / A. R. Wolley // *Carbonatites – Genesis and Evolution.* – London : Unwin Hyman, 1989. – P. 15–37.
37. Woodard J. Genesis and Emplacement of Carbonatites and Lamprophyres in the Svecofennian Domain : Academic Dissertation / J. Woodard. – Turku : Turun Yliopisto University of Turku, 2010. – 50 p.
38. Woolley A. R. Igneous silicate rocks associated with carbonatites: their diversity, relative abundances and implications for carbonatite genesis / A. R. Woolley // *Per. Mineral.* – 2003. – Vol. 72. – P. 9–17.
39. Zagnitko V. M. Isotopic geochemistry of carbonatites of Ukraine / V. M. Zagnitko, S. G. Kryvdik, M. O. Donskiy // *Per. Mineral.* – 2003. – Vol. 72. – P. 153–159.
40. Age and genesis of the Siilinjarvi Archean carbonatite complex in light of isotope data / B. V. Belyatsky, E. V. Savva, M. Tikhomirova [et al.] // 11th Annual V. M. Goldschmidt Conf., 2001. [Electronic resource. Available at: 3622.pdf].

*Стаття: надійшла до редакції 28.08.2015
прийнята до друку 23.10.2015*

ОСОБЛИВОСТІ МІНЕРАЛЬНОГО СКЛАДУ ТА ПОХОДЖЕННЯ КАРБОНАТИТІВ СІЛІНЬЯРВІ (ФІНЛЯНДІЯ)

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

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

Висвітлено результати дослідження докембрійських карбонатитів (альвікіти і бефорсити) родовища Сіліньярві (Фінляндія). Карбонатити вкорінені в давніші флогопітові породи – сієніти і глімерити. Головними мінералами є доломіт і кальцит (становлять понад 70 % від загального об'єму карбонатитів); серед другорядних виявлено апатит, тетраферифлогопіт і рихтерит, серед акцесорних – стронціаніт, монацит, пірохлор, баделеїт, ільменіт, магнетит, пірит. Визначено однорідний хімічний склад флогопіту. На підставі однорідності карбонатів і відсутності їхніх вторинних фаз з'ясовано температуру їхньої кристалізації (за

геотермометром А. Таланцева) – 540 °С, що близько до температури кристалізації карбонатів, що співіснують, за ізотопними значеннями. Досліджений апатит збагачений стронцієм за значних варіацій співвідношення ізотопів стронцію. Ізотопний склад вуглецю й кисню в карбонатах родовища Сіліньярві також неоднорідний і часто не відповідає типовому для карбонатів із карбонатитів.

Ключові слова: карбонатити, магматичні силікатні породи, апатит, тетраферифлопогіт, петрогенезис, ізотопи С, О, Sr, Сіліньярві, Фінляндія.

УДК 523.681

СКУЛЬПТУРА ПОВЕРХНІ ВІДКОЛУ МЕТЕОРИТА ЧЕЛЯБІНСЬК (LL5)

Н. Кичань¹, А. Гіріч¹, С. Ширінбекова¹, В. Сливінський²

¹Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М. П. Семененка НАН України,
просп. акад. Палладіна, 34, 03680 м. Київ-142, Україна

E-mail: cosmin@i.ua

²Державна установа “Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України”,
просп. акад. Палладіна, 34а, 03680 м. Київ-142, Україна

Наведено результати електронно-мікроскопічного вивчення скульптури поверхні відколів світлого і темного різновидів, ударних чорних жилок та кори плавлення метеорита *Челябінськ* (LL5). Значне поширення в них структур крихкої і пластичної деформації, ударного нагрівання та ударного плавлення підтверджує високий ступінь ударно-метаморфічного перетворення речовини метеорита. Поширення і характер розташування продуктів земного звітрювання на відколах хондрита *Челябінськ* свідчать про його досить швидке окиснення за земних умов.

Ключові слова: метеорит, хондрит, ударний метаморфізм, скульптура поверхні, нікелісте залізо, троїліт, продукти земного звітрювання.

Постійні зіткнення материнських тіл метеоритів у поясі астероїдів приводять до зміни їхніх первинних структурно-мінералогічних, хімічних і фізичних характеристик та утворення структур ударного метаморфізму. Ударно-метаморфізовані хондрити мають широкий діапазон структур крихкої та пластичної деформації, нагрівання і плавлення [10]. У разі значного поширення структур плавлення рудних мінералів, головно сульфідів, речовина хондритів змінює колір від темно-сірого до чорного, її називають темним різновидом. Близько 15 % звичайних хондритів є світлими і темними різновидами [11]. До таких хондритів належить і метеорит *Челябінськ*, який випав у вигляді рясного метеоритного дощу 15 лютого 2013 р. Наукові експедиції зібрали понад тисячу взірців загальною масою понад 1 300 кг. Основну масу метеорита (близько 640 кг) пізніше підняли з дна озера Чебаркуль. Попередні дослідження [3–6] засвідчили, що метеорит *Челябінськ* – це ударна мономіктова брекчія, світлий і темний різновиди якої суттєво не відрізняються за мінеральним і хімічним складом, а також містять ударні чорні жилки. Він належить до звичайних хондритів LL5 з інтенсивним ступенем ударно-метаморфічного перетворення S4-5 і низьким ступенем звітрювання W0.

Два фрагментарні взірці метеорита *Челябінськ* люб’язно подаровані Комітету з метеоритів НАН України для досліджень кореспонденткою української телестудії ICTV Тетяною Штан і приватним колекціонером Дмитром Пилипенком. Нижче наведено результати електронно-мікроскопічного дослідження поверхні відколів світлого й темного різновидів хондрита *Челябінськ*, а також ударних чорних жилок і кори плавлення.

Фрагментарний взірець масою 14,8 г і розміром $3,0 \times 2,4$ см складений світлим різновидом хондрита. Другий взірець округлої форми масою 1,1 г і розміром $1,1 \times 0,8$ см складений темним різновидом. Обидва взірці частково покриті корою плавлення й містять ударні чорні жилки.

Під бінокляром марки МБС-10 відібрано дрібні уламки світлого і темного різновидів хондрита й уламки з чорними жилками та корою плавлення для електронно-мікроскопічного дослідження скульптури поверхні їхніх відколів. Дослідження проводили за допомогою сканувального електронного мікроскопа марки JSM-6490LV фірми Jeol, обладнаного енергодисперсійним спектрометром (EDS) марки INCA Penta FETx3.

Світлий різновид метеорита *Челябінськ* має типову для нерівноважних хондритів [12] нерівномірну грубозернисту будову і містить окремі ксеноморфні зерна нікелістого заліза й троїліту та релікти хондр. У метеориті, особливо в темному різновиді, поширені структури ударного метаморфізму, зокрема пилоподібні та сітчасто-комірчасті структури плавлення сульфідів заліза і Fe,Ni-металу, локальні ділянки плавлення в силікатах і повне переплавлення речовини в ударних чорних жилках.

Відколи світлого різновиду хондрита мають грубозернисту кристалічну будову і ясно-сірий колір. Рудо-бурі плями лімоніту розміром до 5 мм локалізовані навколо окремих зерен нікелістого заліза. На цих відколах діагностовано такі мінерали: олівін, збіднений і збагачений кальцієм піроксени, нормативний плагіоклаз, камасит, теніт, троїліт, хроміт, ільменіт, хлорапатит, самородну мідь і гідроксида заліза.

Для зерен силікатів, троїліту, хроміту і фосфатів характерні висока тріщинуватість і крихкість, що зумовлено високим ступенем ударно-метаморфічного перетворення хондрита *Челябінськ*. Тому на поверхні досліджуваних відколів ці мінерали представлені головню уламками. Зерна нікелістого заліза складені камаситом і тенітом, мають нерівну рельєфну поверхню (рис. 1, а). У більшості випадків на них простежуються продукти селективного звірювання.

Зерна троїліту мають полікристалічну будову. На їхній поверхні діагностовано сходинки росту, що свідчить про нерівноважні умови кристалізації мінералу. Для кожного монозерна характерна індивідуальна система сходинок росту (див. рис. 1, б). Великі зерна троїліту часто містять округлі вclusions олівіну або плагіоклазу (до 20 мкм), які мають зародки граней (див. рис. 1, в).

В окремих зернах знайдено заглиблення кубічної форми (див. рис. 1, г), що залишились після викришування ідіоморфних включень мікронного розміру. Аналогічні мікронні кубічні вclusions, складені хромітом, знайдено на поверхні зерен нікелістого заліза в хондриті *Галків* [2]. Тому, враховуючи кубічну форму й високу крихкість включень, що викришилися, можна припустити, що вони були складені хромітом. Розташування включень уздовж меж монокристалів троїліту та їхній переважно високий ступінь ідіоморфізму свідчать про їхнє утворення внаслідок твердофазової дифузії під час повільного охолодження.

На відколах зерен троїліту простежуються системи паралельних пластинок; у полікристалічних зернах напрям розташування пластинок відрізняється для окремих монокристалів (див. рис. 1, в). Системи паралельних пластинок належать до структур пластичної деформації й утворились, імовірно, унаслідок деформації зсуву кристалічної ґратки троїліту в разі помірного ударного метаморфізму. Тріщини в полікристалічних зернах троїліту розташовані головню за межами монокристалів (див. рис. 1, б).

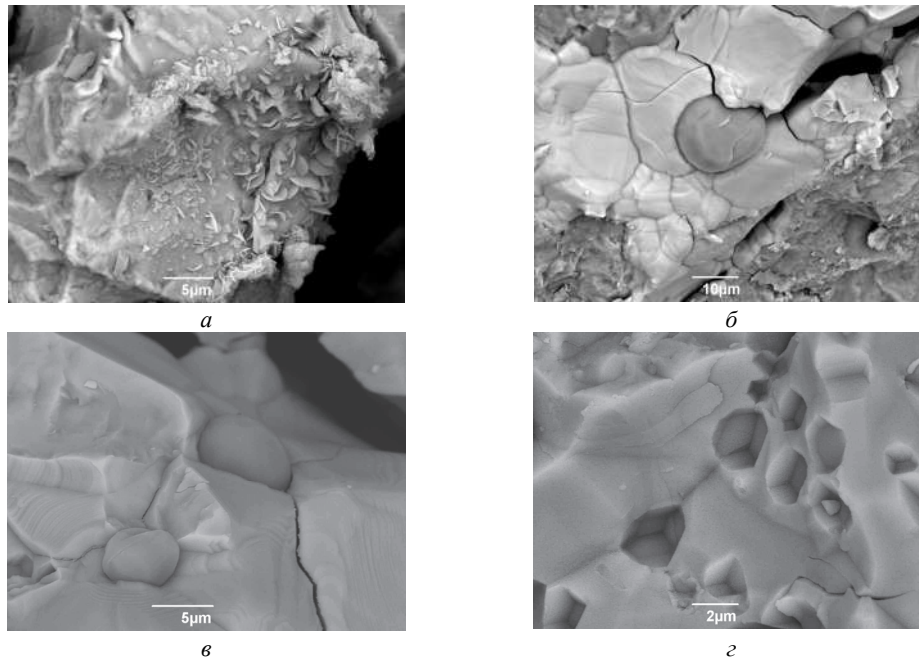


Рис. 1. Електронно-мікроскопічне зображення у відбитих електронах (BSE) скульптури поверхні зерен мінералів, розташованих на відколах світлого різновиду хондрита *Челябінськ*:

а – зерно теніту, на рельєфній поверхні якого розташовані продукти селективного звітрювання; *б* – округле із зародками граней включення плагіоклазу (темно-сіре, посередині) у полікристалічному зерні троїліту (ясно-сіре). Кожне монозерно має індивідуальну систему сходинок росту; *в* – округлі з зародками граней включення олівіну в полікристалічному зерні троїліту, на відколах якого (ліворуч) видно системи паралельних пластинок деформації зсуву; *г* – заглиблення кубічної форми на відколі полікристалічного зерна троїліту.

На відколах світлого різновиду хондрита *Челябінськ* знайдено локальні ділянки зі структурами плавлення троїліту у вигляді прожилків, що розташовані за тріщинами в силікатах і міжзерновими межами, мікронних кульок та їхніх скупчень на поверхні силікатних зерен, а також зерен глобулярної будови.

На поверхні зерен ільменіту (рис. 2, *а*) діагностовано цікаві системи субпаралельних пластинок за різними кристалографічними напрямками. Виникли такі структури, найімовірніше, унаслідок одночасного двійникування кристалів ільменіту по всіх гранях [11]. Самородна мідь у хондритах звичайно асоціює з нікелістим залізом або наявна у вигляді включень у камаситі [10]. На відколах силікатної частини хондрита знайдено дрібні дендритоподібні й неправильної уламкової форми зерна самородної міді. В окремих випадках вони утворюють агрегати розміром до 30 мкм (див. рис. 2, *б*).

Темний різновид, за літературними даними [3], становить близько 20 об. % хондрита *Челябінськ* і складений реліктами грубозернистої хондритової речовини в чорній переплавленій тонкозернистій матриці. Подарований нам взірець представлений лише грубозернистою частиною, містить релікти мікропорфірових, інколи колосникових хондр і ксеноморфні зерна рудних мінералів. Силікатна маса темного різновиду пронизана тонкими прожилками сульфідів заліза та Fe,Ni-металу за міжзерновими межами і по тріщи-

нах у зернах силікатів (рис. 3, *a*), хроміту й фосфатів. Відколи темно-сірого до чорного кольору і нерівномірної грубозернистої будови. Окремі ділянки мають рівномірну більш дрібнозернисту структуру і, ймовірно, є відколами реліктів хондр. На відколах темного різновиду діагностовано олівін, збіднений і збагачений кальцієм піроксени, нормативний плагіоклаз, теніт, троїліт, хроміт, мериліт і хлорапатит.

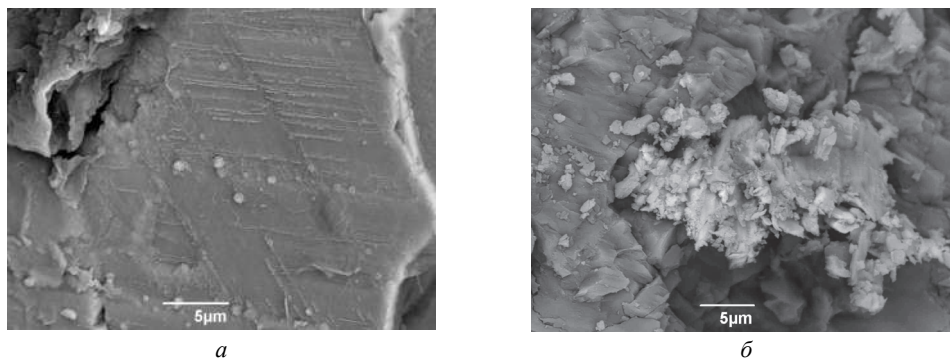


Рис. 2. BSE-зображення скульптури поверхні зерен рудних мінералів, розташованих на відколах світлого різновиду хондрита *Челябінськ*:
a – система субпаралельних пластинок на поверхні зерна ільменіту; *б* – агрегат дендритоподібних зерен міді (ясно-сіре).

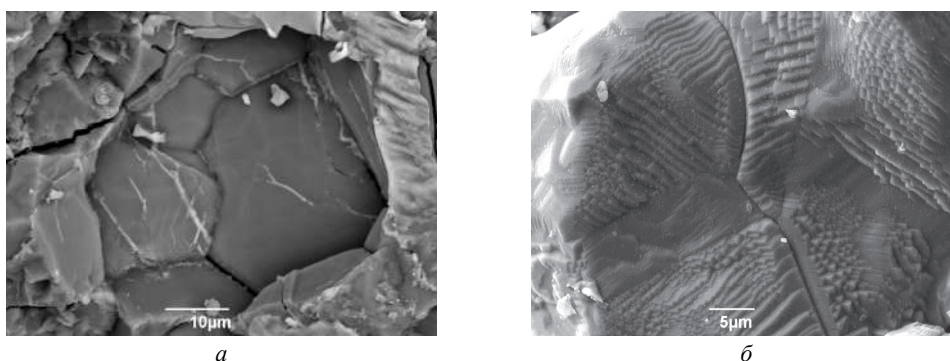


Рис. 3. Електронно-мікроскопічне зображення у відбитих (*a*) і вторинних (*б*) електронах (SEM) скульптури поверхні зерен мінералів, розташованих на відколах темного різновиду хондрита *Челябінськ*:
a – прожилки троїліту (ясно-сіре), розташовані по тріщинах у силікатах і за міжзерновими межами; *б* – складна система сходинок росту на поверхні зерна теніту.

Як і на відколах світлого різновиду хондрита, зерна силікатів, хроміту й фосфатів представлені головню уламками. Зерна теніту мають складну систему сходинок росту (див. рис. 3, *б*). Таких ускладнених сходинок росту нема на поверхні зерен теніту в світлому різновиді й загалом вони не характерні для зерен нікелістого заліза в хондритах [8, 10]. Проте аналогічні сходинки росту зафіксовані іншими дослідниками [3] на поверхні зерен теніту, що розташовані в порожнинах переплавлених ділянок темного різновиду хондрита *Челябінськ*. Зерна троїліту мають такі самі скульптурні елементи, як і світлий різновид хондрита. Продуктів земного звітрювання практично нема.

Ударні чорні жилки завширшки до 1 мм складені тонкорозкристалізованим силікатним склом і містять окремі грубі зерна олівіну й піроксену та численні дрібні зерна нікелістого заліза і троїліту. Для їхніх відколів характерна прихованокристалічна, місцями тонкозерниста будова (рис. 4, *a*). Окремі ділянки мають скляний блиск. На відколі однієї з чорних жилок знайдено сітчасто-комірчасту структуру плавлення (див. рис. 4, *б*). Зазвичай, силікати в таких структурах формують комірки, а троїліт, метал або іоцит [2] – каркас. У цьому випадку каркас складений троїлітом.

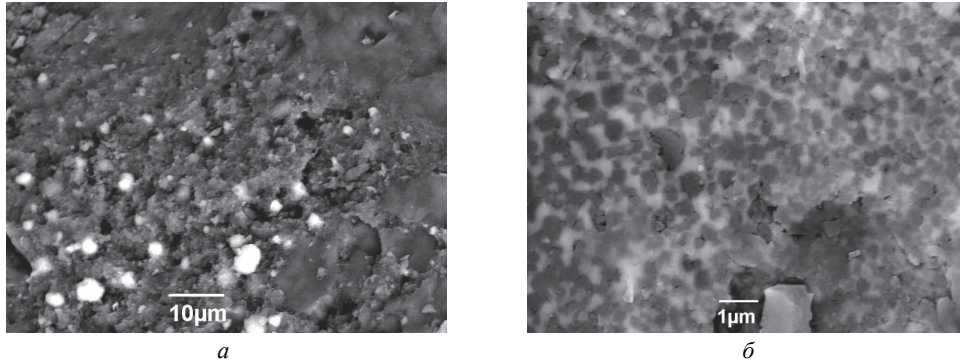


Рис. 4. BSE-зображення поверхні відколу ударних чорних жилок хондрита *Челябінськ*:

a – дрібні округлі зерна нікелістого заліза і троїліту (біле), розташовані в тонкорозкристалізованому силікатному склі; *б* – сітчасто-комірчаста структура плавлення троїліту (ясно-сіре), у комірках якої розташовані зерна олівіну й піроксену (сіре, темно-сіре).

Кора плавлення пориста, чорна, зональна, утворена слабо розкристалізованим склом олівінового складу. Її товщина змінюється в широких межах – від 20 до 370 мкм. Зовнішня зона переповнена скелетними й ідіоморфними кристалами магнетиту мікронного і субмікронного розміру. Внутрішня зона не містить кристалів магнетиту, за невеликої товщини кори плавлення її може не бути. Поверхня кори плавлення горбиста, з численними порами (рис. 5, *a*). За великого збільшення на ній добре видно мікрокристали магнетиту (див. рис. 5, *б*). На відколах кора плавлення має прихованокристалічну структуру (див. рис. 5, *в*). Поодинокі рудні кульки (див. рис. 5, *г*) мікронного розміру простежуються як на поверхні, так і на відколах кори плавлення. Округлі та амебоподібні пори розміром до 50 мкм (див. рис. 5, *в*), інколи з'єднані між собою, поширені нерівномірно.

Продукти земного звітрювання є лише на відколах взірця світлого різновиду хондрита. Більшість із них генетично пов'язана з зернами нікелістого заліза, менше – троїліту. За морфологією і ступенем розкристалізації корозійні продукти розділено на такі групи: 1) дисперсні і слабо розкристалізовані пористі кірки; 2) слабо розкристалізовані ниркоподібні натічні агрегати (рис. 6, *a*), з якими асоціюють мікронні й субмікронні сфероїдальні утворення; 3) розкристалізовані кірки (див. рис. 6, *б*), складені субмікронними голчастими і пластинчастими кристалами; 4) голчасті й пластинчасті мікрокристали (див. рис. 1, *a* та 6, *a*, *в*), зокрема дископодібні (див. рис. 6, *г*), що ростуть перпендикулярно до поверхні відколу. Агрегати різних за розміром і орієнтованих мікрокристалів іноді утворюють зональні структури; 5) частково зруйновані сфероїдальні утворення з гладкими зовнішніми і тонкорозкристалізованими внутрішніми стінками (див. рис. 6, *в*). Аналогічні сфероїдальні утворення виявили раніше на відколах інших хондритів [7].

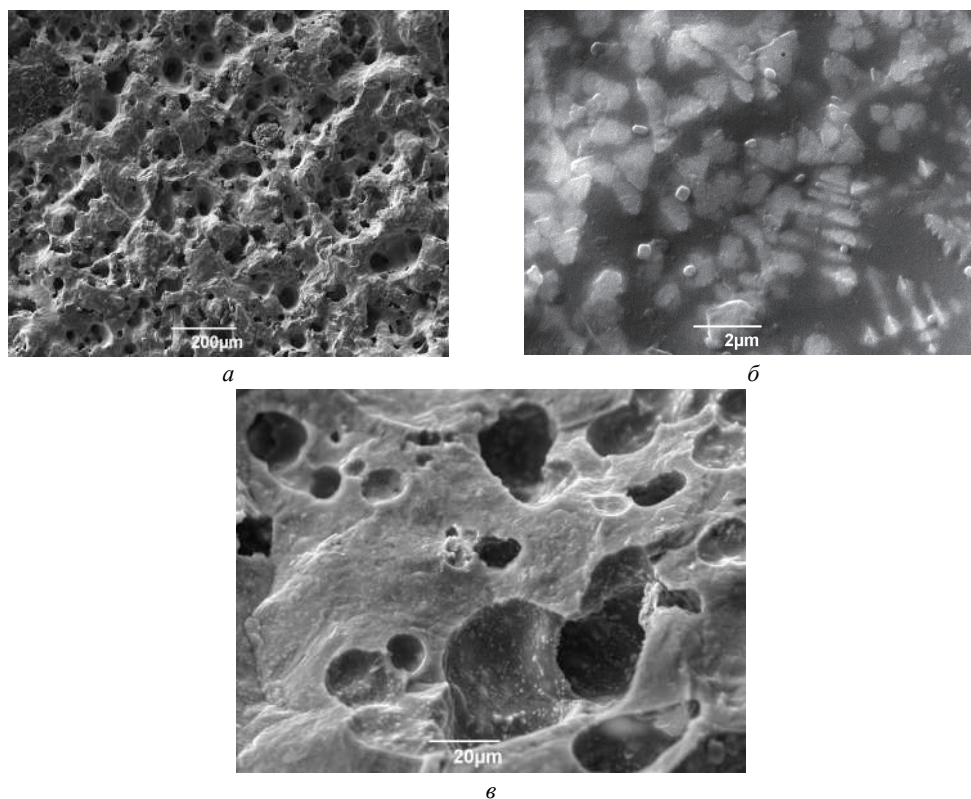


Рис. 5. SEM-зображення кори плавлення хондрита *Челябінськ*:

a – пориста будова поверхні кори плавлення; *б* – мікрочастинки магнетиту на поверхні кори плавлення; *в* – прихованокристалічна структура відколу кори плавлення. Пори інколи з'єднані між собою; *г* – мікронні кульки, складені рудними мінералами, на відколі кори плавлення.

Хімічний склад продуктів звітрювання, який визначали методом EDS, дає підстави припустити, що вони складені тонкими сумішами оксидів і окси-гідроксидів заліза. За морфологією й аналогією з продуктами корозії залізних метеоритів *Сіхоте-Алінь* і *Чінге* [9], найімовірнішими серед них фазами є гетит і лімоніт (слабко розкristалізовані дисперсні кірки й ниркоподібні агрегати), а також магхеміт і лепідокрокіт (голчасті й пластинчасті мікрочастинки) [1].

Отже, виконані дослідження скульптури поверхні світлого і темного різновидів хондрита *Челябінськ* підтверджують високий ступінь ударно-метаморфічного перетворення [13] речовини метеорита і значне поширення в ньому структур ударного метаморфізму. Ми діагностували структури крихкої (тріщинуватість, брекчіювання, розриви, пори, зсуви деформаційних пластинок у троїліті) та пластичної (деформаційні пластинки в троїліті, структури двійникування ільменіту) деформації, структури ударного нагрівання (полікристалічна будова троїліту, включення у Fe,Ni-металі і троїліті) та структури ударного плавлення (пилоподібні, прожилки, кульки та глобулярні зерна троїліту, сітчастокмірчасті структури, повне переплавлення речовини в ударних чорних жилках і корі плавлення).

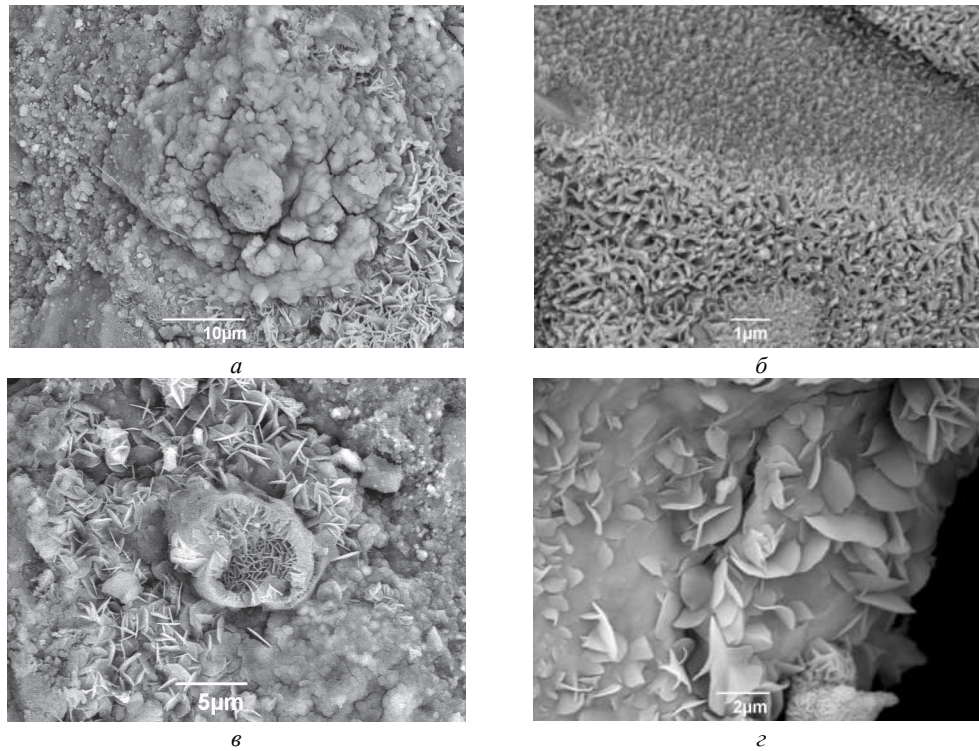


Рис. 6. BSE-зображення продуктів земного звітрювання на відколах світлого різновиду хондрита *Челябінськ*:

а – слабо розкристалізований ніркоподібний натічний агрегат (у центрі). Праворуч і знизу розташовані пластинчасті мікрокристали; *б* – тонка розкристалізована кірка, складена переважно субмікронними голчастими і пластинчастими кристалами; *в* – частково зруйноване сфероїдальне утворення (у центрі) з тонкорозкристалізованими внутрішніми стінками. Зверху й ліворуч розташовані пластинчасті мікрокристали, у нижньому правому куті – слабо розкристалізований натічний агрегат; *г* – дископодібні мікрокристали, розташовані перпендикулярно до поверхні зерна теніту.

Поширення і характер розташування продуктів земного звітрювання на відколах хондрита *Челябінськ* свідчать про його досить швидке окиснення за земних умов. Взірець, складений світлим різновидом, має стадію звітрювання W1, а взірець, складений темним різновидом, – стадію звітрювання W0 [14].

Під час зберігання взірців метеорита треба контролювати рівень вологості й забруднення повітря в лабораторному або музейному середовищі.

Автори глибоко вдячні Тетяні Штан та Дмитру Пилипенку за безкоштовну передачу Комітету з метеоритів НАН України взірців метеорита Челябінськ.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Гипергенные окислы железа / [Под ред. Н. В. Петровской]. – М. : Наука, 1975. – 207 с.
2. Кичань Н. В. Структурно-мінералогічні особливості нікелістого заліза метеорита Галків / Н. В. Кичань, С. Н. Ширінбекова, В. М. Сливінський // Записки Укр. мінерал. т-ва. – 2009. – № 6. – С. 70–76.
3. Минералогия и петрография “проплавленного” фрагмента метеорита Челябинск / В. В. Шарыгин, Н. С. Карманов, Н. М. Подгорных, А. А. Томиленко // Метеорит Челябинск – год на Земле : Всерос. науч. конф. : материалы. – Челябинск, 2014. – С. 637–653.
4. Особенности минерального и геохимического состава метеорита “Челябинск” / С. В. Берзин, Ю. В. Ерохин, К. С. Иванов, В. В. Хиллер // Литосфера. – 2013. – № 3. – С. 106–117.
5. Петрография, минералогия и строение метеорита “Челябинск” / В. Н. Анфилогов, Е. В. Белогуб, И. А. Блинов [и др.] // Литосфера. – 2013. – № 3. – С. 118–129.
6. Результаты вещественного анализа метеорита Челябинск / Э. М. Галимов, В. П. Колотов, М. А. Назаров [и др.] // Геохимия. – 2013. – № 7. – С. 580–598.
7. Семенов В. П. Природа экзотических объектов в метеоритах / В. П. Семенов, А. Л. Гирич // Минерал. журн. – 1996. – Т. 18, № 6. – С. 14–21.
8. Семенов В. П. Скульптура поверхности частиц никелистого железа в хондритах / В. П. Семенов, Б. В. Тертычная, А. Н. Клейманов // Метеоритика. – 1987. – Вып. 46. – С. 73–80.
9. Склад продуктів земного вивітряння залізних метеоритів Сіхоте-Алінь і Чінге за даними мессбауєрівської спектроскопії та рентгенофазового аналізу / В. П. Іваницький, С. Н. Ширінбекова, О. Є. Гречановська, Е. В. Польшин // Мінерал. журн. – 2014. – Т. 36, № 4. – С. 66–76.
10. Собонович Э. В. Вещество метеоритов / Э. В. Собонович, В. П. Семенов. – Киев : Наук. думка, 1984. – 191 с.
11. Юдин И. А. Минералогия метеоритов / И. А. Юдин, В. Д. Коломенский. – Свердловск : УНТЦ АН СССР, 1987. – 200 с.
12. Classification of meteorites / A. N. Krot, K. Keil, C. A. Goodrich, E. R. D. Scott // Treatise on Geochemistry. Vol. 1. Meteorites, Comets and Planets / [Ed. A. M. Davis]. – Elsevier; Pergamon, 2004. – P. 83–128.
13. Stöffler D. Shock metamorphism of ordinary chondrites / D. Stöffler, K. Keil, E. R. D. Scott // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1991. – Vol. 55. – P. 3845–3867.
14. Wlotzka F. A weathering scale for the ordinary chondrites / F. Wlotzka // Meteoritics. – 1993. – Vol. 28. – P. 460.

*Стаття: надійшла до редакції 31.07.2015
прийнята до друку 23.10.2015*

SCULPTURE OF BROKEN SURFACE OF THE *CHELYABINSK* (LL5) METEORITE

N. Kychan¹, A. Girich¹, S. Shyrinbekova¹, V. Slyvinskyi²

¹*M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NASU,
34, Acad. Palladin Av., 03680, Kyiv-142, Ukraine
E-mail: cosmin@i.ua*

²*Institute of Environmental Geochemistry of NASU,
34a, Acad. Palladin Av., 03680 Kyiv-142, Ukraine*

The results of electron-microscopic study of a surface sculpture of the light and dark lithologies, black shock veins and melting crust of the *Chelyabinsk* (LL5) meteorite are given.

The high stage of a shock metamorphism and widespread of the shock metamorphism structures within the chondrite have been found.

We discovered structures of the fragile (cracks, breccias, breaks, pores, displacement of deformation plates within troilite) and plastic deformations (deformation plates within troilite, twinning structures within ilmenite); shock heating structures (polycrystalline grains of troilite, inclusions within Fe,Ni-metal and troilite) and shock melting structures (dusty-like grains, shock veins, beads, globular grains of troilite, cellular melting structure, complete melting of material in black shock veins and melting crust).

Spreading and character of location of the terrestrial weathering products at a broken surface of the *Chelyabinsk* chondrite indicate its rapid oxidation in terrestrial conditions. The light lithology sample is characterized of W1 weathering stage, and the dark lithology sample has W0 wearing stage.

It is necessary to control a level of humidity and air pollution in laboratory and museum environments during storage meteorite samples.

Key words: meteorite, chondrite, shock metamorphism, surface sculpture, iron nickel, troilite, terrestrial weathering.

УДК 523.681

МОРФОЛОГІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА КРИСТАЛІВ РАБДИТУ В ПАЛАСИТІ *ОМОЛОН*

Т. Горovenко

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

Наведено результати енергодисперсійних та електронно-мікроскопічних досліджень морфології й хімічного складу фосфідів у глибоко протравленому Fe,Ni-металі паласиту *Омолон*. Отримані дані свідчать про домінування ідіоморфних кристалів та однорідність хімічного складу в межах кристалів, що є доказом їхнього гомогенного зародження за рівноважних умов.

Ключові слова: метеорит, паласит, нікелісте залізо, фосфіди, шрейберзит, рабдит, глибоке травлення.

Паласит *Омолон* класифікують як представника головної, тобто найпоширенішої групи залізо-кам'яних метеоритів – паласитів. Згідно зі структурно-мінералогічними характеристиками, у ньому наявні, головно, олівін і нікелісте залізо (камасит, теніт, плесит), меншою мірою – троїліт, хроміт, фосфіди заліза, поодинокі зерна стенфілдиту, Са-піроксену, самородної міді, гаксоніту і графіту [1, 3, 8]. У праці вперше наведено результати енергодисперсійних та електронно-мікроскопічних досліджень морфології й хімічного складу кристалів фосфідів у глибоко протравленому металі паласиту *Омолон*. Раніше подібні дослідження проводили переважно в залізних метеоритах [4, 5, 9, 10].

Fe,Ni-фосфіди. Під час повільного охолодження материнських тіл метеоритів у космосі нижче температури кристалізації металу залізо-нікелева фаза зазнає низки твердофазових перетворень, що супроводжуються очищенням металу від елементів-домішок і, відповідно, кристалізацією другорядних та акцесорних мінералів, зокрема, фосфідів, хроміту, ільменіту, фосфатів і самородної міді. За даними R. Clarke [18], саме твердофазова дифузія є відповідальною за поетапне формування масивного шрейберзиту, рабдиту, погранично-зернистого шрейберзиту й мікрорабдиту в Fe,Ni-фазі залізних і залізо-кам'яних метеоритів, що зумовлено фазовими перетвореннями нікелістого заліза метеоритів за температури від 850 до 400 °С. За характером розподілу в Fe,Ni-металі, розміром, морфологією та хімічним складом розрізняють чотири морфотипи фосфідів:

масивний шрейберзит – зерна розміром до декількох сантиметрів, які утворилися в ході охолодження перенасиченого фосфором камаситу за температури ≥ 850 °С;

рабдит – дрібні (< 50 мкм) кристали (Fe,Ni)₃P, які є результатом твердофазової кристалізації за умов охолодження (≤ 600 °С) у місцях локального перенасичення камаситу фосфором;

погранично-зернистий шрейберзит – облямівки на межі камаситу й теніту, які послідовно утворюються за температури близько 500 °С;

мікрорабдит – дисперсні огранені кристали розміром ≤ 5 мкм, які гомогенно зароджуються в перенасиченому фосфором твердому розчині нікелістого заліза за температури ≤ 400 °С [10, 18].

Фосфід заліза та нікелю – це непрозорий мінерал олов'яно-білого кольору з металевим блиском; Fe,Ni-фосфід є твердим і крихким магнітним мінералом, який не піддається травленню металографічними реактивами [14, 15].

Залізнікелеві фосфіди трапляються, головню, у залізних та залізо-кам'яних метеоритах, менше – у нікелістому залізі хондритів і ахондритів. Утворення фосфідів потребує сильно відновних умов, що, згідно з мінералогічними даними, відповідає умовам формування енстатитових і більшості залізних метеоритів [16].

Шрейберзит утворює зерна, жовна, облямівки, для яких характерні тріщинуватість та викришування уламків по площинах спайності. Теоретичний хімічний склад $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$ такий, мас. %: 55,4 Fe; 29,1 Ni; 15,4 P [15].

Рабдит, маючи, як і шрейберзит, тетрагональну сингонію, на відміну від шрейберзиту утворює дрібні голчасті кристали, поперечний розріз яких у полірованих шліфах має форму квадрата, ромба чи паралелограма. Від шрейберзиту рабдит також відрізняється підвищеним вмістом нікелю.

Баринджерит $(\text{Fe,Ni})_2\text{P}$ має гексагональну будову та підвищений вміст фосфору. Його знайдено у нікелістому залізі паласиту *Ollague* (PMG) у вигляді дрібних зерен у зростках з троїлітом і шрейберзитом, а також у вигляді тонких прожилків [17].

Попередні SEM-дослідження паласиту *Омолон* (PMG) свідчать про наявність у ньому Fe-Ni-фосфідів, особливо на міжфазових межах камаситу з іншими мінералами. Тобто специфіка мінерального складу й будови паласитів, які, на відміну від залізних метеоритів, є фактично двофазовими – метал-олівіновими – утвореннями і мають, відповідно, значну площу міжфазових меж, дає змогу провести детальні електронно-мікроскопічні дослідження особливостей будови й хімічного складу зерен фосфідів не тільки в полірованих шліфах, а й на поетапно протравлених ділянках металу по міжфазових межах.

Морфологічні особливості рабдиту вивчали на глибоко протравлених поверхнях фрагментів металічного каркаса паласиту *Омолон*, які були відокремлені від взірця за допомогою пінцета. Досліджено шість фрагментів металу розміром від 500×250 мкм до $9,0 \times 2,8$ мм. З найбільшого взірця виготовлено аншліф. Поверхню металевих фрагментів попередньо вивчали за допомогою біокуляра та електронного мікроскопа з визначенням хімічного складу мінералів. Потім фрагменти занурювали для глибокого травлення в 10 % нітал (розчин HNO_3 у спирті) на 45 хв за $T = 18$ °С. Після травлення фрагменти металу промивали дистильованою водою, спиртом і наклеювали на столики для електронно-мікроскопічних досліджень. Кристали рабдиту досліджували безпосередньо на протравлених ділянках металу, а також як окремі зерна, що їх знайдено в ніталі після травлення паласиту.

Дослідження морфологічних особливостей та хімічного складу фосфідів паласиту *Омолон* проведено за допомогою сканувального електронного мікроскопа (SEM) марки JEOL JSM-6490LV, обладнаного енергодисперсійним спектрометром Penta FETx3 Oxford Instruments.

Структурно-мінералогічна характеристика нікелістого заліза. Відібрані взірці нікелістого заліза складені камаситом, який має однорідний хімічний склад як у межах кожного взірця, так і загалом. Середній хімічний склад дослідженого камаситу (44 точки) відповідає 92,2 мас. % Fe, 6,71 Ni, 1,03 Co, 0,04 мас. % Cr.

Теніт знайдено лише у вигляді порівняно великого ($1,23 \times 0,55$ мм) зерна, яке в попечечному розрізі має форму паралелограма та зональну будову з чіткими межами (рис. 1). Після травлення у зерні видно п'ять зон. Серцевина зерна (зона 1) у формі паралелограма розміром $1,6 \times 0,6$ мм складена плеситом голчастої (мартенситової) структури, який уміщує 51,9–55,5 мас. % Ni. Голочки плеситу мають різну орієнтацію. Серцевина оточена широкою смугою темного теніту (зона 2) завтовшки близько 50 мкм з умістом Ni від 20,7 до 36,3 мас. %. На периферії зерна простежуються дві світлі смуги теніту – внутрішня (зона 3) та зовнішня (зона 5), які розділені темною смугою тонкоструктурного плеситу (зона 4) з умістом Ni від 45,3 до 48,6 мас. %. Внутрішня смуга теніту (зона 3) вміщує Ni від 20,4 до 26,5, зовнішня (зона 5) – 50,3–50,7 мас. %.

Згідно з експериментальними даними, зональність теніту виникає у зв'язку з ускладненням дифузії в теніті за температури нижче 500 °C та з подальшим припиненням перерозподілу елементів в інтервалі температури 350–450 °C [7, 19].

По периферії зерна теніту, у верхній правій його частині (див. рис. 1), зафіксовано подовжене зерно шрейберзиту. Після травлення видно, що шрейберзит – це пластинка, розташована вздовж міжфазової межі зерна теніту й камаситу. Згідно з енергодисперсійними даними, зерно шрейберзиту містить, мас. %: Ni – 49,2–49,9, Fe – 33,2–33,8, P – 17,3–17,4, Co \leq 0,27. Також на зламі аншлифа в камаситі знайдено уламок зерна шрейберзиту розміром $1\ 500 \times 300$ мкм з гранями та сходинками росту на них, що свідчить про його формування за умов повільного охолодження, однак дещо нерівноважного росту.

Дослідження металу засвідчило, що травлення нікелістого заліза відбувається нерівномірно. Глибше травлення зафіксоване по міжфазових межах, а також по площинах і тріщинах спайності кристалів камаситу й навколо кристалів рабдиту. Це можна пояснити збідненням камаситу нікелем у зв'язку з ростом кристалів рабдиту та/або з легшим травленням камаситу по межах мінералів [4, 7, 9]. На деяких ділянках нікелістого заліза після глибокого травлення виявлено тетрагональні й округло-тетрагональні комірочки, які свідчать про полікристалічну структуру камаситу, монокристали якого мають розмір від 3 до 30 мкм (рис. 2). Ступінь травлення монокристалів камаситу неоднаковий, що зумовлено їхньою різною кристалографічною орієнтацією [12], а також неоднорідним розподілом нікелю та наявністю деформацій [9].

Глибше травлення засвідчило наявність кристалів рабдиту як на міжфазових межах, так і всередині монокристалів камаситу (див. рис. 2). Кристали рабдиту розташовані в нікелістому залізі майже рівномірно, за винятком ділянок камаситу, які оточують масивні зерна шрейберзиту. У таких ділянках кристалів рабдиту майже не виявлено, що можна пояснити збідненням цих ділянок нікелем і фосфором завдяки утворенню масивного шрейберзиту.

У ході дослідження фосфідів у нікелістому залізі паласиту *Омолон* знайдено кристали рабдиту розміром від 200×20 до $0,3 \times 0,2$ мкм, які за морфологічними характеристиками можна розділити на декілька груп: призматичні (стовпчасті), дощаті, голко- та ниткоподібні. Найчастіше трапляються призматичні кристали (рис. 3, 4), форма яких свідчить про їхнє гомогенне зародження за рівноважних умов. Досить часто фіксують дощаті кристали рабдиту (рис. 5), товщина яких на один–два порядки менша, ніж довжина та субпаралельні системи таких кристалів (рис. 6). Менше трапляються голко- (рис. 7) та ниткоподібні кристали (рис. 8). До цікавих знахідок також належать зростки кристалів рабдиту (рис. 9, 10).

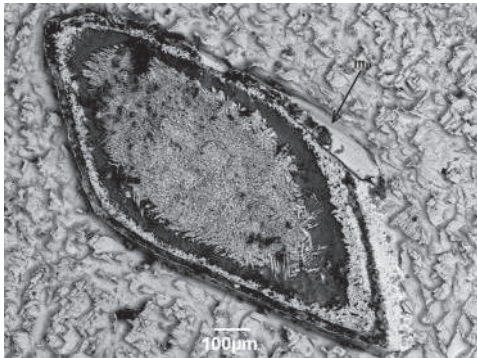


Рис. 1. Зерно теніту зональної будови в протравленому камаситі. Серцевина зерна складена плеситом голчастої (мартенситової) структури. Уздовж міжфазової межі теніту й камаситу розташована пластинка шрейберзиту (позначено стрілкою). Паласит *Омолон*; СЕМ-знімок у відбитих електронах.

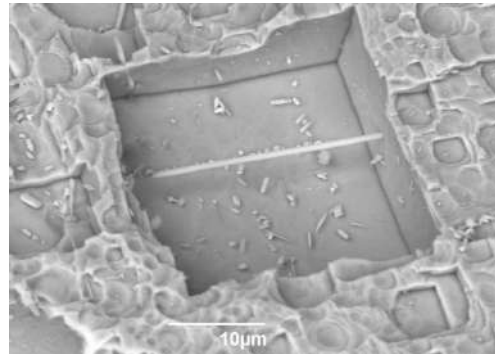


Рис. 2. Голчастий кристал рабдиту, який перетинає тетрагональну комірку глибоко протравленого монокристала камаситу. Тут і нижче паласит *Омолон*; СЕМ-знімок у відбитих електронах.

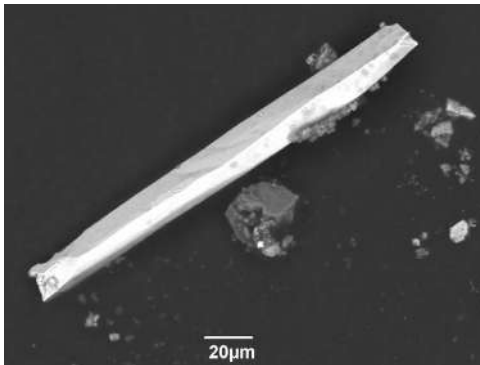


Рис. 3. Призматичний кристал рабдиту завдовжки 200 мкм, знайдений у ніталі після глибокого травлення паласиту *Омолон*.

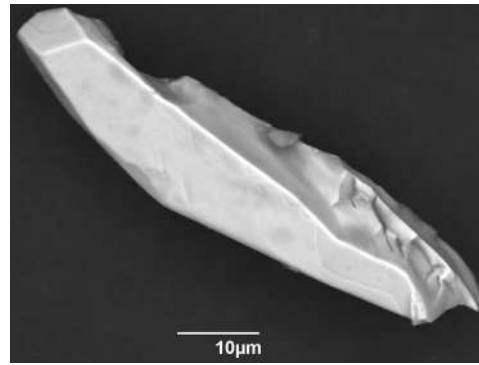


Рис. 4. Злегка вигнутий кристал рабдиту, знайдений у ніталі після глибокого травлення паласиту *Омолон*.

Деякі з кристалів рабдиту містять ознаки крихких, пластичних деформацій, а також повторного нагрівання, які виникли внаслідок ударного метаморфізму. Крихкі деформації представлені тріщинами спайності (рис. 11). Такі тріщини розташовані впоперек видовжених призматичних кристалів і ділять їх на окремі блоки, які в багатьох випадках зміщені один щодо одного.

Пластичні деформації простежуються у вигляді дугоподібно вигнутих кристалів або загнутих кінчиків. Також трапляються ниткоподібні кристали з потовщеними округлими вершинами (рис. 12), що є ознакою локального повторного нагрівання вже сформованого кристала рабдиту.

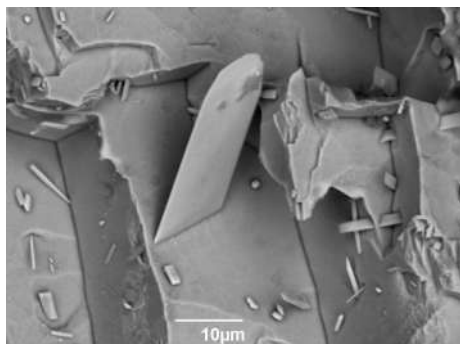


Рис. 5. Великий заокруглений дощатий кристал рабдиту і його дрібні кристали в глибоко протравленому камаситі.

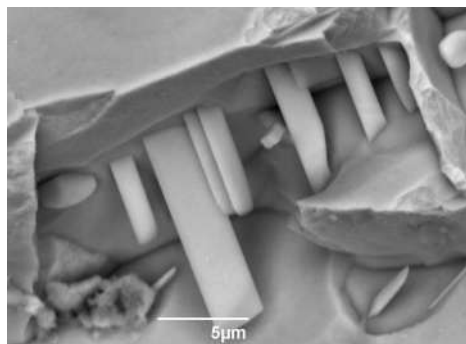


Рис. 6. Система субпаралельних дощатих кристалів рабдиту в глибоко протравленому камаситі.

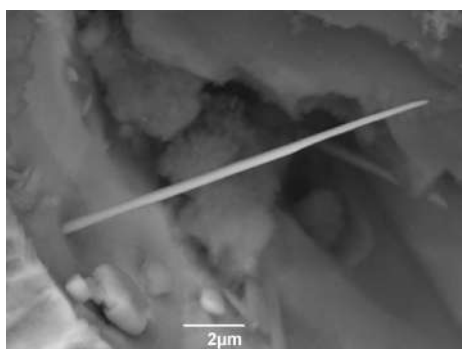


Рис. 7. Голкоподібний кристал рабдиту в глибоко протравленому камаситі.

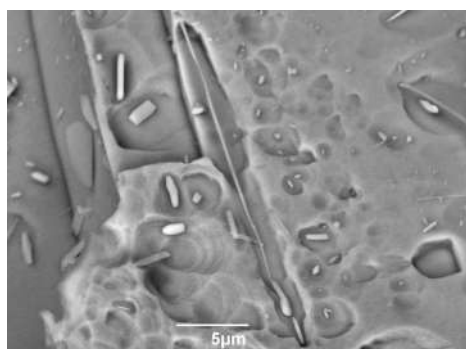


Рис. 8. Ниткоподібний і призматичні кристали рабдиту в глибоко протравленому камаситі.

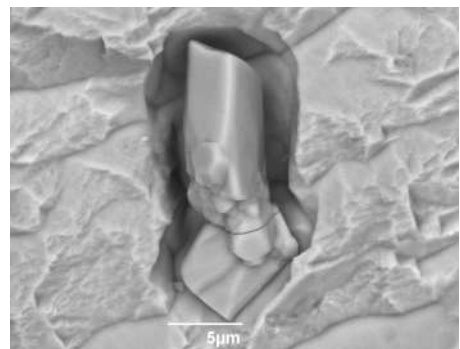


Рис. 9. Колінчастий зросток кристалів рабдиту в глибоко протравленому камаситі.

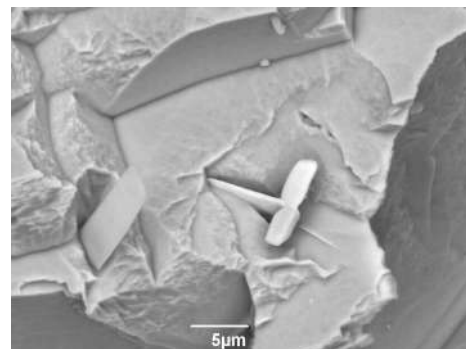


Рис. 10. Зросток дощатих кристалів рабдиту в глибоко протравленому камаситі.

Індивіди мікрорабдиту представлені голчастими кристалами, а також тетрагональними призмами з площинами [001] та пірамідальними вершинами. Трапляються призматичні кристали мікрорабдиту зі співвідношенням сторін 1,0:1,5. Заокруглені кути таких кристалів можуть свідчити про їхнє повторне нагрівання.

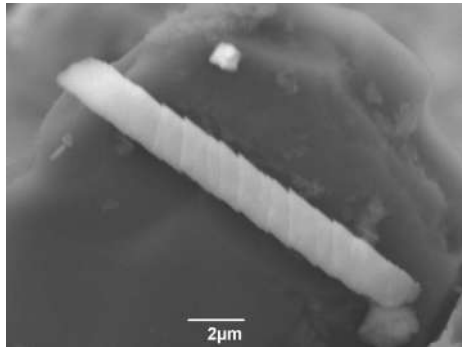


Рис. 11. Кристал рабдиту з тріщинами спайності та зміщеними блоками в глибоко протравленому камаситі.

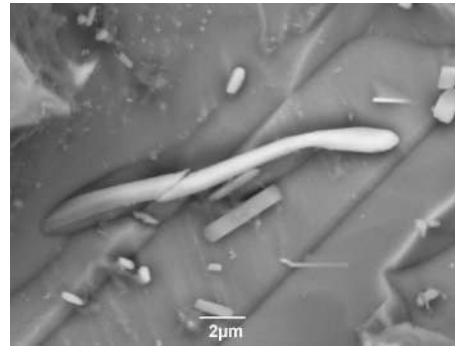


Рис. 12. Ниткоподібний кристал рабдиту з округлою вершиною й ознаками пластичної та крихкої деформації в оточенні дрібних кристалів рабдиту в глибоко протравленому камаситі.

За морфологічними характеристиками кристали рабдиту й мікрорабдиту подібні до фосфідів у залізних метеоритах *Сіхоте-Алінь* та *Мар'їнка* [4, 7, 9, 10]. Зазначимо, що в паласиті *Омолон* не виявлено ксеноморфних кристалів і структур розпаду рабдиту, а також підвищення вмісту Ni та P у вмісному камаситі, що свідчить про температуру нагрівання нижче 600 °С. Згідно з експериментальними даними, нагрівання фосфідів вище температури кристалізації зумовлює їхній частковий розпад, а подальше швидке охолодження – нерівномірний розподіл Ni та P в навколишньому камаситі [7, 10, 11].

Хімічний склад кристалів рабдиту в паласиті *Омолон*. Травлення металу дало змогу виділити кристали рабдиту й мікрорабдиту для вивчення їхньої морфології та варіацій хімічного складу. Результати проведених досліджень свідчать про домінування ідіоморфних кристалів, а це доводить їхнє гомогенне зародження за рівноважних умов.

Згідно з даними енергодисперсійних досліджень, вміст Ni в шрейберзиті коливається в межах 20,9–53,1 мас. %, а в рабдиті – 33,1–64,7 мас. % (див. таблицю). Отже, середній вміст нікелю в фосфідах паласиту *Омолон* виявився вищим, ніж у фосфідах залізних метеоритів *Сіхоте-Алінь* та *Мар'їнка* [4, 5, 7, 9, 10].

Високий вміст нікелю в Fe,Ni-фосфідах раніше фіксували в шрейберзиті паласиту *Брагін* (PMG) (Ni ≤ 56,1 мас. %) [2] та високонікелевого залізного метеорита *Oktibbeha County* (IAB-ung) (Ni ≤ 65,1 мас. %) [20], а також у рабдиті хондрита *Dhofar 225* (CM2) (Ni ≤ 58,5 мас. %) [13]; Fe,Ni-фосфіди з вмістом Ni > 43,4 мас. %, тобто з переважанням вмісту Ni над Fe, окремі автори [6, 16] називають нікелевим аналогом шрейберзиту, або нікельфосфідом.

В окремих випадках зафіксовано підвищений вміст фосфору – до 21,7 мас. % у рабдиті й до 22,9 мас. % у шрейберзиті, що наближає їх за хімічним складом до баринджериту, однак, не маючи структурно-мінералогічних даних, з'ясувати їхню належність до цього рідкісного фосфіду неможливо. Підвищений вміст фосфору – до 21,8 мас. % – раніше визначили для шрейберзиту в металі паласиту *Омолон* [3].

Отже, електронно-мікроскопічне та енергодисперсійне вивчення кристалів рабдиту, виділених завдяки глибокому травленню нікелістого заліза в паласиті *Омолон*, дає підстави для таких висновків.

Хімічний склад шрейберзиту і рабдиту
в паласиті *Омолон* за даними енергодисперсійних досліджень, мас. %

Компонент	Шрейберзит ($n = 19$)		Рабдит ($n = 24$)	
	межі коливань	середнє ($N = 63$)	межі коливань	середнє ($N = 33$)
Fe	28,60–58,00	43,80	17,00–48,30	33,00
Co	Н. в.–2,48	0,31	Н. в.–0,66	0,22
Ni	20,90–53,10	38,50	33,10–64,70	49,30
P	11,10–22,90	17,30	11,80–21,70	17,50
Сума		100,00		100,00

П р и м і т к и: n – кількість досліджених зерен; N – кількість аналізів; Н. в. – не визначено.

Більшість кристалів рабдиту представлена призматичними й дощатими кристалами. Наявність кристалічних граней свідчить про гомогенне зародження кристалів рабдиту за рівноважних умов, що підтверджено однорідністю хімічного складу в межах кристалів. Трапляються субпаралельні системи та зростки кристалів рабдиту, менше – голко- й ниткоподібні кристали.

Деякі кристали рабдиту мають ознаки крихких, пластичних деформацій та нагрівання (тріщини спайності, вигнуті кристали, потовщені й округлі вершини кристалів), які утворилися внаслідок ударного метаморфізму. Морфологічні особливості окремих кристалів рабдиту свідчать про часткове повторне нагрівання вже сформованих кристалів до 400–450 °С та порівняно швидке вистигання після ударного нагрівання, а відсутність ксеноморфних кристалів і структур розпаду рабдиту, які утворюються в разі повторного нагрівання до $T = 600$ °С, виключає інтенсивні ударно-метаморфічні процеси в материнському тілі паласиту після його вистигання.

Фосфіди в паласиті *Омолон* подібні до фосфідів у залізних метеоритах *Sixote-Алінь* та *Мар'їнка* за морфологічними характеристиками, проте вони мають дещо вищий середній вміст Ni, який коливається в шрейберзиті в межах 20,9–53,1 мас. %, а в рабдиті – 33,1–64,7 мас. %, що свідчить про геохімічну специфіку умов утворення фосфідів, а саме – локальне прискорення дифузії нікелю під час формування шрейберзиту й рабдиту в нікелістому залізі. У деяких кристалах рабдиту зафіксовано підвищений вміст фосфору – до 21,7 мас. %, а в шрейберзиті – до 22,9 мас. %, тобто хімічний склад близький до баринджериту.

Автор щиро вдячна В. Семененко за обговорення результатів дослідження й цінні поради в ході написання статті, Т. Коромисліченко за допомогу в травленні взірців та В. Слівінському за допомогу під час проведення електронно-мікроскопічних досліджень.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Бондарь Ю. В. Термическая история палласитов по данным минералого-геохимических и трековых исследований : дис. на соискание уч. степени канд. геол.-мин. наук / Бондарь Юлия Вадимовна. – Киев, 1994. – 202 с.
2. Горовенко Т. Скульптура поверхні та хімічний склад мінеральних зерен паласиту *Брагін* / Т. Горовенко // Мінерал. зб. – 2012. – № 62, вип. 1. – С. 128–133.

3. Горовенко Т. М. Морфологічні особливості нікелістого заліза в паласиті *Омолон* / Т. М. Горовенко, В. П. Семенов / Зап. Укр. мінерал. т-ва. – 2011. – Т. 8. – С. 45–48.
4. Григорьев Д. П. К онтогении шрейберзита и рабдита в метеорите *Сихотэ-Алинь* / Д. П. Григорьев, Ю. Л. Крецер // Докл. АН СССР. – 1983. – Т. 270, № 5 – С. 1192–1195.
5. Ларионов М. Ю. Мессбауэровская спектроскопия с высоким скоростным разрешением кристаллов фосфидов (Fe,Ni)₃P из метеорита *Сихотэ-Алинь* : дис. на соискание уч. степени канд. физ.-мат. наук / Ларионов Михаил Юрьевич. – Екатеринбург, 2012. – 117 с.
6. Никельфосфид (Ni,Fe)₃P – никелевый аналог шрейберзита / С. Н. Бритвин, В. Д. Коломенский, М. М. Болдырева [и др.] // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. – 1999. – Т. 128, № 3. – С. 64–72.
7. Семенов В. П. Допланетная история минерального вещества (генетическая минералогия обыкновенных хондритов) : дис. на соискание уч. степени д-ра геол.-мин. наук / Семенов Вера Пантелеевна. – Киев, 1986. – 425 с.
8. Семенов В. П. Скульптура поверхні та хімічний склад мінеральних зерен паласиту *Омолон* / В. П. Семенов, Т. М. Горовенко // Зап. Укр. мінерал. т-ва. – 2009. – Т. 6. – С. 63–69.
9. Семенов В. П. Признаки ударного метаморфизма в железном метеорите *Марьинка* / В. П. Семенов, И. С. Козлов, Б. В. Тертычная // Метеоритика. – 1986. – Вып. 45. – С. 102–105.
10. Семенов В. П. Изменения зерен рабдита под влиянием повторного нагрева / В. П. Семенов, Л. Г. Самойлович, Б. В. Тертычная // Минерал. журн. – 1982. – Т. 4, № 3. – С. 51–56.
11. Соботович Э. В. Вещество метеоритов / Э. В. Соботович, В. П. Семенов. – Киев : Наук. думка, 1984. – 192 с.
12. Тонкое строение частиц никелистого железа в хондритах / В. П. Семенов, Л. Г. Самойлович, Б. В. Тертычная, А. В. Клейменов // Вещество и происхождение метеоритов : [сб. науч. тр.]. – Киев : Наук. думка, 1988. – 136 с.
13. Фосфористые сульфиды и их ассоциации в СМ-хондритах / М. А. Назаров, Г. Курат, Ф. Брандштеттер [и др.] // Петрология. – 2009. – Т. 17, № 2. – С. 115–138.
14. Чирвинский П. Н. Палласиты, их минералого-химический состав, положение в ряду других метеоритов / П. Н. Чирвинский // Палласиты. – М. : Недра, 1967. – 287 с.
15. Юдин И. А. Минералогия метеоритов / И. А. Юдин, В. Д. Коломенский. – Свердловск : УНЦ, 1987. – 200 с.
16. Ярошевский А. А. Геохимическое разнообразие минералов метеоритов: систематика и номенклатура фосфидов и силицидов / А. А. Ярошевский, А. В. Иванов // Геохимия. – 2010. – № 8. – С. 860–866.
17. Buseck P. R. Phosphide from meteorites: barringerite, a new iron-nickel mineral / P. R. Buseck // Science. – 1969. – Vol. 165, N 3889. – P. 169–171.
18. Clarke R. S. Schreibersite growth and its influence on the metallography of coarse-structured iron meteorites / R. S. Clarke, J. I. Jr. Goldstein. – Washington : Smithsonian Institution Press, 1978. – 80 p.
19. Goldstein J. I. The growth of the Widmanstätten pattern in metallic meteorites / J. I. Goldstein, R. E. Ogilvie // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1965. – Vol. 29. – P. 893–920.

20. Reed S. J. B. The Oktibbeha County iron meteorite / S. J. B. Reed // Mineral. Mag. – 1972. – Vol. 38. – P. 623–626.

*Стаття: надійшла до редакції 22.07.2015
прийнята до друку 23.10.2015*

MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS OF RHABDITE CRYSTALS IN THE *OMOLON* PALLASITE

T. Horovenko

*M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NASU,
34, Acad. Palladin Av., 03680 Kyiv-142, Ukraine
E-mail: cosmin@i.ua*

Results of energodispersive and electron microscopic studies of the morphology and chemical composition of phosphides within a deeply etched iron-nickel metal of the *Omolon*-pallasite are given. The data indicate dominance idiomorphic crystals and chemical composition uniformity within the crystals that testifies their homogeneous nucleation at equilibrium conditions.

Phosphides of the *Omolon*-pallasite are similar to ones of *Sikhote-Alin* and *Maryinka* iron meteorites by morphological characteristics, but have a slightly higher average content of Ni. It varies in shreibersite within 20.9–53.1 wt. %, in rhabdite – 33.1–64.7 wt. %, indicating the specific geochemical conditions of formation of phosphides – namely local acceleration of nickel diffusion during the formation of shreibersite and rhabdite in iron-nickel metal.

Some rhabdite crystals have high content of phosphorus to 21.7 wt. %, and shreibersite – to 22.9 wt. %, that is close to barringerite.

Most of the rhabdite grains are presented by prismatic and plank crystals. The crystal faces indicates the homogeneous nucleation of rhabdite crystals in equilibrium conditions, as evidenced by the homogeneity of the chemical composition within the crystals. Morphological features of some rhabdite crystals show a partial re-heating of the already formed crystals up to 400–450 °C and a relatively rapid cooling after shock heating.

Some crystals of rhabdite have signs of brittle, plastic deformations and heating, which have been formed as the result of shock metamorphism (cleavage cracks, curved crystals, thickened and rounded tops of the crystals). The absence of xenomorphic crystals and structures of decay of rhabdite, which are formed in the case of repeated heating up to $T = 600$ °C, is proof that there were no intense shock-metamorphic processes in the parent body of pallasite after its cooling.

Key words: meteorite, pallasite, iron-nickel metal, phosphides, shreibersite, rhabdite, deep etching.

УДК 549.21.01(477)

ФЛЮЇДИЗАТНО-ЕКСПЛОЗИВНИЙ РУДОГЕНЕЗ І МІНЕРАГЕНІЯ ОКРАЇНИ СХІДНОЄВРОПЕЙСЬКОЇ ПЛАТФОРМИ В МЕЖАХ УКРАЇНИ

Г. Яценко, С. Бекеша, О. Гайовський, І. Яценко

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Грушевського, 4, 79005 м. Львів, Україна
E-mail: Yatsenko1941@list.ru*

Проаналізовано особливості мінерагенії флюїдизатно-експлозивних утворень південно-західної країни Східноєвропейської платформи. Схарактеризовано специфічні короткочасні явища ендегенного походження, з якими пов'язано утворення особливих сумішей – флюїдизатів, рудоносних носіїв твердих частинок, рідин і газів. Визначено особливості рудогенезу та формування родовищ корисних копалин регіону. Виявлені мінерали свідчать про наявність у регіоні флюїдизатно-експлозивних утворень на глибині та осадових колекторів молодого віку близько від поверхні. Зазначено, що експлозивні процеси та їхні наслідки не збігаються з магматичними, однак вторинні метасоматичні й гідротермальні процеси можуть бути тотожні. Первинне глибинне утворення та подальше нагромадження рудних компонентів відбуваються по-різному.

Ключові слова: флюїдизатно-експлозивні процеси, флюїдизати, мінерагенія, рудогенез, Передкарпаття, Східноєвропейська платформа.

Упродовж останніх десятиріч виникло й активно розвивається вчення про флюїдизатно-експлозивне породо- і рудоутворення, яке не обмежується початковою проблемою алмазів [1, 7]. Дослідження паралельно проводять в Україні й Росії, головню на території Східноєвропейської платформи.

Сучасні роботи співробітників Львівського національного університету імені Івана Франка в межах України зосереджені переважно на південно-західній частині платформи (головню Український щит і його схили, Волино-Подільська плита, Передкарпаття). Розпочиналися вони успішними дослідженнями з проблеми алмазозносності кімберлітів щита, які провадили акад. В. Соболев, професори О. Бобрієвич, З. Бартошинський та інші, згодом на цій базі виникла флюїдизатно-експлозивна галузь ширшого профілю. Вона охоплює велике коло корисних копалин і загальні питання геології, набуває самостійного значення в галузі наук про корисні копалини.

Земна кора в межах щита стабілізувалася в ранньому протерозої, однак її будову і щільність на етапах активізації порушували розломи та їхні зони, щит у докембрії поділився на різновікові блоки. Поряд з магматизмом виявлялася експлозивна діяльність і відповідний рудогенез, що відбувається й у фанерозої. Унаслідок стиснення і розкодження, піднімання й занурення блоків активізувалися зв'язки з мантією, з'являлася можливість переміщення, взаємодії й концентрації за нових умов корисних компонентів різного складу, віку і походження (не тільки алмазів у кімберлітах чи лампроїтах) [1].

У цьому процесі значну роль відігравав експлозивний вибуховий чинник. Відповідні явища специфічні й короточасні, вони дають поштовх різним і тривалим процесам рудоутворення, однак відповідні корисні компоненти звичайно включають лише до широко відомих магматичних, метаморфічних, метасоматичних і осадових утворень.

Виявлення й дослідження флюїдизатно-експлозивних процесів рудогенезу та родовищ нового типу потребує визначення їхнього складу, класифікації, розробки відповідних методів досліджень і розшуків. Це ускладнюється “некогерентним” типом рудних компонентів, незвичайними умовами співвідношень з вмисними утвореннями, супутньою дезінтеграцією попередніх порід і мінералів. Зазвичай виникають “незакономірні” суміші – флюїдизати, рудоносні носії твердих частинок, рідин і газів. Вони піднімаються до поверхні або займають простір у корі, проникають у навколишні тріщинуваті породи й інші порожнини, взаємодіють з вмисними породами, активізують гідротермально-метасоматичні процеси, що веде до формування проявів різних корисних копалин. Процеси після експлозій мають регресивний характер на тлі коливання і зміни температури, тиску і, відповідно, складу й щільності вмисних порід.

У Передкарпатті, у зонах розломів, на поверхні й на різних глибинах флюїдизати (застигли флюїдизати) переходять у кори звітрювання, які іноді зачисляють до перетворених звичайних вмисних порід, не враховують флюїдизитового чинника. За приповерхневих умов участь у розкладанні флюїдизитів бере органічна речовина, також формуються і нагромаджуються розсоли з корисними компонентами, на стінках тріщин виявляються еманацияні наплення металів у різній формі, сірки, каустобіолітів та ін. Помітна вуглефікація тонких розріджених гілочок рослин, їхнє заміщення сульфідами, які розвиваються також у бентонітах під час взаємодії з карбонатами, наприклад форамініфер (відслонення на ріках Яблунька, Тарнава та ін.).

Особливу роль у рудогенезі Передкарпаття відіграють залишкові рудоносні гіпогенні процеси за участю мінералізованих гарячих вод і газів у температурному інтервалі приблизно від 400 до 100 °С [5]. Рудогенез молодого віку й подібного типу виявляється також на південних і західних схилах Українського щита, для яких не характерні прояви магматичних руд молодого віку.

Флюїдизатно-експлозивна діяльність та відповідний рудогенез амагматичні. На платформі флюїди контрольовані складом вмисних порід, міжблоковими, схиловими зонами з розривними структурами підвищеної проникності, бортами розломів, западин, а також перетинами глибинних розломів тощо, де локалізуються конкретні експлозивні структури з проявами відповідних корисних копалин.

За сприятливих тектонічних умов відбуваються вибухи ендегенного походження, утворюються трубки, дайки, що складені флюїдизитами “незакономірного” походження. Проте характерні структури (Тернівська, Бовтиська, Іллінецька, Рівненська та ін.) зазвичай зачисляють до астроблем. Вони подекуди містять дрібні алмази, хромшпінеліди, золото та інші метали не космічного і не магматичного походження [10, 11].

Упродовж геологічної історії, починаючи з раннього протерозою, особливості флюїдизатного рудогенезу в стабілізованих структурах і склад відповідних рудних компонентів змінюються. Прикладом можна вважати Криворізько-Кременчуцьку тектонічну і відповідну мінералогічну зони з родовищами різного віку, типу і складу, включно з флюїдизатно-експлозивними. У ранньому протерозої за умов стабілізації сформувалася основна стратиформна залізородна формація джеспілітів. Однак потім, до неогену включно, рудогенез заліза виявлявся переважно на етапах активізації за участю флюїди-

затно-експлозивних процесів. У центральній частині Криворізько-Кременчуцької смуги розташована Тернівська трубка вибуху з проявами різноманітної мінералізації, проте звичайно цю структуру трактують як астроблему. З нею пов'язані концентрації заліза, урану, поблизу виявлено кімберліти [12], експлозивну брекчієву дайку нефриту на флюїдизитовому цементі [8], відомі прояви золота, графіту, ставроліту. На південь, у Криворізькій зоні, розташовані родовища бокситів, прояви золота, мангану, титану та ін. [6].

Породи і руди нижньопротерозойських флюїдизатно-експлозивних структур можуть бути слабо- чи динамометаморфізованими, вивержені утворення – стратиформними, що ускладнює їхнє визначення й типізацію. Фанерозойські структури відрізняються чіткішими тілами конічної, циліндричної, лінійної форми, складені вони неметаморфізованими, однак зміненими породами. Матеріал фанерозойських структур після виверження в експлозивних апаратах довго не залишається незмінним, розсіюється на поверхні, змішується з осадовим, разом з іншими компонентами заповнює тріщини, карстові й інші порожнини, що спричиняє труднощі під час визначення його походження. Флюїдизити іноді виповнюють простір у бортах більш ранніх конічних магматичних структур [13, 14] чи набувають дайкоподібної форми, бувають алмазоносні [4]. Унаслідок “некогерентності”, незбалансованості експлозивного матеріалу флюїдизити активно перетворюються на кори звітрювання, які звичайно трактують як первинні туфи магматичного або перевідкладеного осадового походження. У пісках чохла флюїдизити виявляються наявністю специфічних стійких ендегенних мінералів, частинок скла та інших компонентів глибинного походження [3], які мають уламкову форму, різний склад і вік.

Показовими прикладами молодих, неогенових і, можливо, давньочетвертинних рудних проявів і формацій у Північно-Західному Передкарпатті є глинисті, вапнисті, туфоподібні, слабо зцементовані піщанисті відклади з флюїдизатно-експлозивним матеріалом, який звичайно не розрізняють; завдяки різноманітному складу й положенню у розрізах такі утворення зачисляють до суттєво водних, льодовикових, флювіогляціальних. Комплекси подрібнених “некогерентних” місцевих компонентів глибинного походження фактично “пропускають” під час дослідження. А серед них трапляються мінерали-супутники алмазу та різні мантийні рудні мінерали. Експлозивні частинки виділяються слабкою обкатаністю, серед нерудних мінералів є зерна кварцу (мармароські “діаманти” Передкарпаття включно), польових шпатів (переважно калієвих), карбонатів, у шліхах трапляються уламки скла, частинки самородних металів, глин, туфів, складових органічного походження.

Серед компонентів флюїдизатів наявні рудні складові, які містяться також у карбонатах, наприклад, слобідських золотоносних конгломерато-брекчіях Передкарпаття [7]. Ендегенний матеріал, зазвичай, дрібнозернистий, складові, на відміну від осадових, колоті. Серед рудних мінералів трапляються оксиди й сульфід заліза, поліметалів, а також кіновар, самородні утворення, відомі прояви золота. Характерні гранати, муасаніт, циркон, корунд, ставроліт, рутил, слюди, простежуються амфіболи й піроксени [9]. Ці мінерали відшуковують також у річкових відкладах (ріки Тарнава, Яблунька, Вишенька та ін.).

Зазначені мінерали свідчать про наявність у регіоні флюїдизатно-експлозивних утворень на глибині та осадових колекторів молодого віку близько від поверхні. На особливу увагу в Передкарпатті заслуговує наявність частинок скла і самородних металів у дайках “туфів”, некогерентних за складом, не магматичних за походженням, як вважають, а експлозивних (прояви поблизу с. Боневичі та ін.).

Загалом флюїдизати, які зароджуються на глибині, по ходу перетинають різні рівні та різні породи земної кори, матеріал змішується і взаємодіє з вмисними породами й мінералами, а також рідинами, газами, виникають асоціації різних компонентів, ускладнених похідними вибухового походження. Флюїдизати переміщуються не тільки по вертикалі, а й у боки від каналів під різним кутом. Вони справді можуть бути подібними до магматичних утворень і туфів, однак за складом не відповідають класичним магматичним утворенням.

Отже, флюїдизати специфічні, у вигляді дайок та інших експлозивних структур вони представлені у Передкарпатті й на Українському щиті. У кору флюїдизати вкорінюються у різному вигляді, у тім числі як неконсолідовані до твердого стану суміші. У затверділих породах формується різноманітна матриця з мінералами, не характерними для звичайних порід (алмази, самородні метали та ін.). Вік порід здебільшого донеогеновий, виявлено крейдові й палеогенові прояви. Рудні мінерали глибинного походження, зазвичай, містяться в них у малій кількості й у розсіяному стані.

Це стосується, наприклад, вибухових структур чохла щита на Іллінецькій ділянці Поділля, де у "вулканітах" асоціюють золото і дрібні алмази, представлені в малій кількості [10, 11]. У дещо іншій ситуації в експлозивних структурах Закарпаття, пов'язаних з традиційними породами гранітоїдного складу, містяться родовища золота, срібла, поліметалів, проте вони асоціюють з кварцом і тому належать до гідротермальних утворень магматичного(?) походження. Рудні прояви цього типу можуть нагромаджуватися за гідротермальною схемою на кінцевих стадіях розвитку експлозивних структур.

На увагу щодо флюїдизатно-експлозивного рудогенезу і його наслідків у фанерозої заслуговують також південний і західний схили Українського щита, особливо Подільського блока. Прояви гідротермального й катагенного рудогенезу, зумовлені впливом флюїдизатних процесів молодого віку, що загасають на глибині, сприяють формуванню поблизу поверхні проявів золота, поліметалів, алюмінію, ртуті, флюориту, бариту, апатиту тощо [5].

Зазначимо, що процеси і, певною мірою, корисні компоненти, виявлені в Передкарпатті й на західному схилі щита, дещо збігаються [5]. На мінералогічних картах України територія від західного схилу Українського щита до Карпат належить до Волино-Подільської субпровінції Української мінерагенічної провінції. Тут на схилі щита розташоване Бахтинське рудне поле з родовищами і проявами алмазів, Au, Ag, Pb, Zn, Al, Hg, Li, F. На південь трапляються родовища і прояви бариту, фосфоритів, глауконіту, фіксують каустобіоліти. Ця територія значною мірою входить до складу широтної Центральноукраїнської рудоконцентрувальної зони активізації, де корисні копалини формувалися у кристалічній основі та на етапах активізації у чохлі [2].

Спільними особливостями є некогерентність відповідних компонентів, глибинне походження їхніх носіїв і різноманітні температурні умови формування, уламкова будова відповідних порід і мінералів. Наголосимо, що для рельєфу окремих районів і рудних полів Поділля характерні купольні й від'ємні чашоподібні структури з карбонатними та іншими уламковими формаціями і травертинами. Обмежено виявлені магматичні породи – трапи і сублужні гранітоїди типу рапаківі, непрямо пов'язані з рудоносними експлозивними структурами та їхніми похідними загасальної стадії (флюорит, барит, фосфати і деякі низькотемпературні рудні корисні компоненти), які належать до низькотемпературних гіпогенних утворень [5]. Визнають глибинне походження і некогерентний склад компонентів. З надр надходять Ti, Mn, Ca, Ni, Y, Ce, Zr, Pb, Zn, Cu. Регресивні

процеси, супутні рудогенезу, відбуваються в гідротермальній стадії за температури 320–250 °С. Відшукали також тверді вуглеводні бітум-флюоритового складу [5], які асоціюють з кальцитом і баритом.

Флюїдизатно-експлозивна діяльність, її похідні помітні після вибухових проявів за їхніми результатами. Проблема ускладнюється, коли експлозії відбувалися в глибинах земної кори, а не за приповерхневих умов. Прояви відображені лише завдяки зміненним формам мінералів й інших фрагментів флюїдизатно-експлозивних утворень. На поверхню під тиском із глибин піднімаються склепіння (куполи) без вибухів, або навпаки, утворюються від'ємні провальні структури, заповнені відкладами чохла з експлозивним матеріалом. У зонах розломів експлозивний матеріал набуває лінійних форм. Під силою тяжіння з поверхні міграція й перенесення речовини відбуваються в бічних напрямках. У тектонічних структурах (блоках, зонах, розломах) першого рангу формуються поля, структури і зони з лінійними формами розташування флюїдизитів.

Грязьові вулкани на сході України й у Передкарпатті також є відголоском флюїдизатно-експлозивної діяльності, про що свідчить наявність глибинних компонентів у складі винесених на поверхню рудних і нерудних мінералів. Специфічному рудогенезу завершальної стадії сприяють низькотемпературні гідротермальні й метасоматичні процеси, які призводять до мобілізації, перенесення й відкладання корисних компонентів.

Початкові експлозивні явища та їхні результати не збігаються з магматичними, однак вторинні метасоматичні й гідротермальні процеси можуть бути тотожні.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Алмазоносные формации и структуры юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы. Опыт минерагении алмаза / Г. М. Яценко, Д. С. Гурский, Е. М. Сливко [и др.]. – Киев : УкрГГРИ, 2002. – 331 с.
2. Атлас геології і корисних копалин України. Масштаб 1:5 000 000 / [Гол. ред. Л. С. Галецький]. – К., 2001. – 168 с.
3. Ендогенні Ti-Mn-Fe-силікатні сферули із експлозивних структур та вулканогенно-осадових формацій України / І. Яценко, Г. Яценко, С. Бекеша [та ін.] // Мінерал. зб. – 2012. – № 62, вип. 1. – С. 83–101.
4. Каминский Ф. В. Нетрадиционные месторождения алмазов / Ф. В. Каминский, С. М. Саблуков // Наука в России. – 2002. – № 1. – С. 4–12.
5. Літогенез і гіпогенне рудоутворення в осадових товщах України / О. В. Шумлянський, К. І. Деревська, Т. В. Дудар [та ін.]. – К. : Знання України, 2003. – 241 с.
6. Месторождения золота в гнейсовых комплексах докембрия Украинского щита / [Г. М. Яценко, А. К. Бабынин, Д. С. Гурский и др.]. – Киев : Геоинформ, 1998. – 256 с.
7. Металогенія протоплатформних структур Українського щита (Кіровоградський блок) / Г. М. Яценко, Є. М. Сливко, О. В. Гайовський [та ін.]. – К. : Логос, 2009. – 243 с.
8. Об Анновском проявлении нефрита в Кривбассе / Г. М. Яценко, Б. И. Пирогов, И. М. Осадчая [и др.] // Геол. журн. – 1987. – Т. 47, № 6. – С. 116–120.
9. Особливості мінерагенії південно-західної окраїни Східноєвропейської платформи (від схилу Українського щита до Карпат) / Г. Яценко, С. Бекеша, О. Гайовський,

- І. Яценко // Мінералогія: сьогодні і майбуття : 8 наук. читання імені акад. Є. Лазаренка : матеріали. – Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2014. – С. 17–19.
10. Павлюк А. В. Хромшпинелиды Ильинецкой структуры (Украинский щит) / А. В. Павлюк, В. Н. Павлюк // Актуальные проблемы геологии, прогноза, поисков и оценки месторождений твердых полезных ископаемых : междунар. науч.-техн. конф. Судакские геол. чтения IV (IX) : материалы. – Киев : Академперіодика, 2013. – С. 89–92.
 11. Павлюк В. Н. Новые данные о строении и рудоносности Ильинецкой импактной структуры / В. Н. Павлюк, С. Н. Кулик, В. А. Ентин // Актуальные проблемы геологии, прогноза, поисков и оценки месторождений твердых полезных ископаемых : междунар. науч.-техн. конф. Судакские геол. чтения IV (IX) : материалы. – Киев : Академперіодика, 2013. – С. 42–44.
 12. Паранько І. С. Про кінберлітовий магматизм і алмазозносність Тернівської структури Кривбасу / І. С. Паранько, О. В. Плотніков, В. І. Гладких // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. – 2000. – Вип. 14. – С. 56–62.
 13. Эпохи активизации, рудоносные структуры и формации лампроитового типа в архейских и протерозойских блоках Украинского щита. Статья 1. Западно-Приазовский блок / Г. М. Яценко, С. Н. Бекеша, О. В. Гайовский, И. Г. Яценко // Мін. ресурси України. – 2010. – № 4. – С. 27–32.
 14. Эпохи активизации, рудоносные структуры и формации лампроитового типа в архейских и протерозойских блоках Украинского щита. Статья 2. Кировоградский блок / Г. М. Яценко, С. Н. Бекеша, О. В. Гайовский, И. Г. Яценко // Мін. ресурси України. – 2011. – № 2. – С. 25–29.

*Стаття: надійшла до редакції 13.09.2015
прийнята до друку 23.10.2015*

FLUIDIZATE-EXPLOSIVE ORE GENESIS AND MINERAGENY OF THE EAST EUROPEAN PLATFORM MARGIN IN UKRAINE

G. Yatsenko, S. Bekesha, O. Hayovskyi, I. Yatsenko

*Ivan Franko National University of Lviv,
4, Hrushevskiy St., 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: Yatsenko1941@list.ru*

The doctrine of fluidizate-explosive rock and ore formation emerged and actively develops in the last decades; it is not limited to the primary problem of diamonds. Parallel studies have been conducted in Ukraine and Russia, mainly on the territory of the East European platform.

Identification and study of fluidizate-explosive processes of ore genesis and deposits of the new type requires the definition of their composition, classification, the development of appropriate methods of research and prospecting. This is complicated by “non-coherent” type of ore components, unusual conditions of relations with host rocks, a concomitant disintegration of previous rocks and minerals. Usually “irregular” mixtures occur – fluidizates, ore-carriers of solids, liquids and gases. They rise to the surface or occupy a space in the crust, penetrate into the surrounding fractured rocks and other cavities, interact with the host rocks, activate hydrothermal-metasomatic processes; all this leads to the formation of different useful minerals. Processes after explosions are regressive on the background of fluctuations and changes of temperature, pressure and, accordingly, the composition and density of the host rocks.

We analyzed the features of minerageny of fluidizate-explosive formations from the East European platform South-Western margin. Fluidizites (solidified fluidizates) in the Pre-Carpathians region, in the fault zones, on the surface and at different depths convert to the crusts of weathering, which some researches usually interpret as transformed ordinary host rocks (do not take into account the fluidizate factor). In the near-surface conditions, the organic substance takes part in the decomposition of fluidizites, also the brines with useful components are formed and accumulated, emanated depositions of metals in various forms, sulphur, caustobioliths etc. appear on the fracture walls. Carbonification of sparse twigs of plants and their replacement by sulphides (which are also developing in bentonites in the case of interaction with carbonates, for example, foraminifera), is developed.

Residual ore-bearing hypogenic processes involving mineralized hot waters and gases of approximately the temperature range from 400 to 100 °C play a special role in ore genesis in Pre-Carpathians. The ore-forming processes of young age and similar type were also discovered on the Southern and Western slopes of the Ukrainian Shield, and for them the manifestations of young magmatic ores are not characteristic.

Mud volcanoes in the East of Ukraine and in the Pre-Carpathians region are also an echo of fluidizate-explosive activity, as indicated by the presence of hypogene components among ore and non-metalliferous minerals, brought to the surface. Low-temperature hydrothermal and metasomatic processes leading to mobilisation, transport and deposition of useful components also contribute to the specific ore-genesis of the final stage.

Initial explosion phenomena and their results do not coincide with magmatic, however, secondary metasomatic and hydrothermal processes may be identical.

Key words: fluidizate-explosive processes, fluidizates, minerageny, ore genesis, Pre-Carpathians, East European Platform.

УДК 552.52:549.905.1

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ В СВЯЗИ С ПОИСКАМИ АЛМАЗНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Н. Зинчук

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

Изверженные, осадочные и метаморфические породы, слагающие континентальные блоки земной коры, в процессе гипергенеза и литогенеза претерпевают закономерные специфические изменения, которые зависят от петрохимических и генетических особенностей исходных пород. Продукты выветривания бесслюдистых разностей изверженных пород, а также бесслюдистых и слюдистых осадочных образований нужно изучать во фракции до 0,001 мм вследствие весьма мелкого размера частиц первичных и вторичных минералов. В случае слюдистых разностей изверженных пород объективные данные об их гипергенном изменении можно получить лишь при комплексном изучении как фракции до 0,001 мм, так и породы в целом благодаря более крупному размеру слюдистых частиц. Наличие в метаморфизованных породах слюдистых минералов типа серицита (дисперсного мусковита) свидетельствует о необратимом процессе изменения поступающего с суши обломочного материала даже на наиболее поздних стадиях литогенеза. Особое внимание уделено изучению новообразованных в постмагматическую стадию минералов кимберлитовых пород, отдельные типоморфные особенности которых можно успешно использовать при поисках алмазных месторождений.

Ключевые слова: слоистые силикаты, монтмориллонит, смектит, слюда, смешанно-слоистые образования, типоморфные особенности, литогенез, кора выветривания, кимберлиты, месторождения алмаза.

Слоистые силикаты – один из крупных и широко распространенных в природе классов породообразующих минералов [24]. Особое место среди них занимает группа слюд [25], имеющих исключительно гипогенное происхождение [29]. Другие группы слоистых минералов (кандиды, смектиты, вермикулиты, гидрослюды, хлориты и различные смешаннослоистые образования) полигенны. Слоисто-цепочечные магнезиальные силикаты относятся к хемогенно-гипергенному типу. Слоистые силикаты также существенно различаются по дисперсности присутствующих им частиц, что имеет особое значение для объективной геологической интерпретации результатов изучения этих минералов.

Актуальность вопроса особенно повышается в связи с тем, что некоторые исследователи до сих пор придерживаются в этом отношении недостаточно обоснованной точки зрения. В частности, они ошибочно, по нашему мнению, считают, что изучать химико-минералогические особенности глинистых минералов в различных породах следует только во фракции < 0,001 мм (вследствие высокой дисперсности главнейших типов

глинистых, преимущественно слоистых минералов). Однако большинство экспериментаторов [16, 20, 35], которые не только занимаются идентификацией глинистых минералов, но и проводят геологическую интерпретацию результатов, для установления генетических связей между определенными группами минералов рекомендуют изучать различные фракции, а также породы в целом. Особенно это касается направленности и кинетики изменения наиболее реакционно-активных минералов в зоне гипергенеза и генерации на основе продуктов их деструкции закономерно возникающих вторичных фаз.

Подвергающиеся субэдральному выветриванию континентальные блоки сложены изверженными (включая интрузивные и эффузивные разности), осадочными и метаморфизованными породами. Согласно химико-минералогическим особенностям они подразделяются на ультраосновные, основные, средние и кислые разности [26] с обязательным, согласно нашим рекомендациям [17], выделением в каждом из этих типов бесслюдистых и слюдистых аналогов. В соответствии с механизмом и кинетикой гипергенного преобразования, указанные выше четыре типа пород, в свою очередь, мы объединяем в две большие группы [16, 17, 26]. Первая включает ультраосновные и основные породы, вторая – средние и кислые. Для наиболее объективной интерпретации результатов изучения этих двух групп пород, особенно второй, следует дифференцированно рассматривать их различные генетические разности.

Интрузивные и метаморфические породы – это плотные монолитные разности, возникающие вследствие раскристаллизации непосредственно из магмы в первом случае или вследствие перекристаллизации преимущественно дискретных осадочных образований во втором. В отличие от этого, эффузивные породы вулканогенного типа, собственно осадки и формирующиеся из них осадочные породы в исходном состоянии являются либо первично рыхлыми, либо в той или иной степени уплотненными. Они сцементированы пепловым и терригенным осадочным материалом. В последнем случае это происходит, во-первых, вследствие раскристаллизации гиалокластиков и ориентировки вновь образованных или аллотигенных глинистых минералов (соответственно, либо в туфогенных породах, либо в собственно глинистых отложениях при их погружении в стратисферу), во-вторых, благодаря развитию неглинистого и глинистого, в основном, вторичного цемента в гранулярных и трещинных разностях пород [16, 20, 30]. Из этого следует, что при изучении процессов гипергенного изменения таких образований (особенно осадочных, относящихся в последнем случае исключительно к кислому типу) нужно принимать во внимание гидрохимический характер субаквальных условий осадконакопления (с учетом приуроченности их к определенным климатическим поясам) и степень дальнейшего постседиментационного преобразования накопившихся ранее отложений.

Химико-минералогическая характеристика образующихся на континенте продуктов выветривания определена типом исходных пород, слагающих континентальные блоки, климатическими условиями в пределах этих блоков, а также их тектоническим положением на поверхности Земли. Наиболее благоприятные условия для глубокого физико-химического преобразования исходных пород создаются в относительно приподнятых пенепленизированных участках суши в областях тропического и умеренного гумидного климата, где существует интенсивный промывной режим, а уровень грунтовых вод низкий. Согласно петрохимической и генетической систематике горных пород [26, 27], в зоне гипергенеза породы имеют различную стадийность и темпы изменения [7, 12, 13,

16, 17]. На начальных этапах ранней стадии выветривания бесслюдистых пород первой группы (преимущественно разности интрузивного типа) по Fe-Mg минералам (главным образом серпентинам, амфиболам и пироксенам) развивается триоктаэдрический смектит [12, 17]. На рентгенодифрактометрических кривых ему соответствуют значения основного рефлекса либо 1,24 нм с Na в межслоевых промежутках структуры смектитов, либо 1,44 и 1,54 нм, соответственно, с Mg и Ca, а также промежуточные значения при смешанном составе катионов в межслоях, причем указанные катионы заимствованы из окружающей среды [4, 16]. При сохранении в среде минералообразования устойчивой восстановительной обстановки этот смектит представлен ферросапонитом [23] с межслоевым зарядом порядка 0,6 на половину формульной единицы.

В наиболее магнезиальных породах, например, кимберлитах, вначале по оливину генерируется серпентин (0,73 нм), а уже по нему – сапонит, причем лишь с возникновением в определенных условиях впервые диагностированного нами [8, 19] промежуточного метастабильного упорядоченного лизардит-сапонитового смешаннослоистого образования. В некоторых случаях изменение серпентина сопровождается перекристаллизацией его наиболее ранних, высокотемпературных политипных модификаций групп B–D в более поздние разновидности группы A [7]. Этому иногда сопутствует образование редких, в том числе ранее неизвестных (также впервые идентифицированных нами [5, 6]) ассоциаций простых и сложных политипов серпентина. В рассматриваемом типе бесслюдистых разностей пород наиболее ранний слоистый минерал – серпентин и непосредственно развивающийся по нему сапонит имеют сравнительно близкий и, самое главное, весьма мелкий размер частиц. При наличии в практически бесслюдистых кимберлитах среди более крупных частиц небольшого количества карбонатов и рудных минералов слоистые силикаты с одинаковой долей объективности можно изучать не только в целом в породе, но и во фракции < 0,001 мм (для более точного определения их кристаллохимических параметров).

В слюдистых разностях *ультраосновных* и *основных* пород по биотиту или, как в ультраосновных разностях (например, кимберлитах), по флогопиту (имеющему совместно с биотитом высокий межслоевой заряд (около 1) и отражения 1,0 нм) на ранних этапах выветривания возникают различные вторичные минералы. Биотит преобразуется в гидробиотит [34], структурно представляющий смешаннослоистое образование из преобладающих биотитовых и измененных под действием гипергенных процессов вновь образующихся вермикулитовых (1,44 нм) слоев с общим рефлексом 1,1–1,2 нм. Во флогопитовых породах развивается парагенетическая ассоциация из вермикулита с межслоевым зарядом 0,8 (и даже до 0,9) и триоктаэдрического смектита. Этому смектиту присуща более высокая (по сравнению с сапонитом) прогрессирующая диоктаэдризация вследствие закономерной унаследованности [4, 16] из структуры вермикулита A₁.

Кроме того, одним из дополнительных признаков слюдистых пород рассматриваемого типа является относительно крупный средний размер как протоминералов – слюд, так и одного из первоначально возникающих вторичных слоистых силикатов – вермикулита, то есть минералов, которые связаны в зоне гипергенеза с начальным процессом преобразования неразбухающих слоистых силикатов в разбухающие. В результате этого триоктаэдрическая слюда (особенно в кимберлитах) и развивающийся по ней вермикулит при гранулометрическом анализе не попадают во фракцию < 0,001 мм. Крупный размер частиц триоктаэдрических слюд и более сложный механизм преобразования трехэтажной (2:1) структуры слюды, по сравнению с двухэтажной (1:1) серпентина,

определяют то, что отмеченные выше продукты изменения триоктаэдрических слюд сохраняются в породах даже тогда, когда первоначально содержащийся в них серпентин уже практически полностью перешел в сапонитовую фазу. Поэтому при изучении начальных продуктов выветривания кимберлитов только во фракции $< 0,001$ мм получаются искаженные результаты, так как в указанной фракции локализуется лишь частично возникающий на этом этапе по вермикулиту триоктаэдрический смектит. Кроме неполного определения видового состава вторичных продуктов в слюдистых кимберлитах (решения лишь частной задачи минералогического анализа), в этом случае исключается возможность наиболее полной геологической интерпретации результатов изучения механизма и кинетики преобразования слоистых силикатов в слюдистых разностях кимберлитов.

Особенное значение для объективного решения ряда связанных с этим генетических вопросов имеет выяснение кристаллохимической природы прогрессивно увеличивающегося в системе минералообразования объема разбухающих минералов на заключительных этапах ранней стадии гипергенного изменения кимберлитов. Это относится в основном к этапу практически полного преобразования первично возникающих по флогопиту вермикулитовых микроблоков в разбухающую фазу. Сложность диагностики этой фазы заключается в том, что она накладывается на ранее образованную структурно близкую сапонитовую фазу – продукт последовательного преобразования серпентина. В этом случае отдельная идентификация этих двух разбухающих фаз возможна только на исходных дифрактометрических кривых по асимметрии основного отражения, если каждая из фаз отличается указанным выше составом межслоевых катионов. На дифрактограммах помимо основного рефлекса разбухающего минерала наблюдаются также отражения с максимумами как больше, так и меньше значений основного рефлекса.

На последующих этапах ранней стадии выветривания продукты начальных этапов гипергенного преобразования бесслюдистых ультраосновных и основных пород подвергаются дальнейшей деградации. В частности, характерная для резко восстановительной обстановки форма сапонита – ферросапонит – по мере развития окислительной обстановки через промежуточные железисто-магнезиальные и магнезиально-железистые формы переходит в оксиферросапонит [3]. Итогом этого процесса является возникновение нонтронитоподобной фазы [10] с более низким, чем у сапонита, межслоевым зарядом. Соответственно, на аналогичной стадии выветривания слюдистых пород ультраосновного и основного типа, например, в кимберлитах, при сохранении в микроблоках вермикулита менее 10 элементарных слоев, происходит гомогенизация их и последовательно образующегося по вермикулиту триоктаэдрического смектита с более интенсивным темпом его диоктаэдризации, чем собственно сапонита.

В результате этого возникает вермикулит-трисмектитовое смешаннослоистое образование [7] с преобладанием разбухающих слоев, с которыми неупорядоченно чередуются подчиненные неразбухающие. В дальнейшем оно преобразуется в близкую к монтмориллону фазу, но с сохранением унаследованного от протоминерала – слюды – сравнительно высокого межслоевого заряда, несмотря на связанное со снижением в зоне гипергенеза значения рН среды уменьшение степени замещения Si на Al в тетраэдрах структуры разбухающих минералов. На наиболее поздних этапах выветривания ультраосновных и основных пород бесслюдистого и слюдистого типа из продуктов разложения смектитов синтезируется мелкокристаллический каолинит [16, 20]. Особенностью

псевдогексагональных кристаллов такого каолинита является их относительно высокая плотность.

При анализе ранних этапов выветривания *средних* и, особенно, *кислых* пород следует отдельно рассматривать механизм и продукты выветривания интрузивных и метаморфических пород, с одной стороны, а также эффузивных и осадочных, – с другой. В этих двух типах пород существенную роль, как отмечено в нашей систематике горных пород [26, 27], играют полевые шпаты. Начальные продукты выветривания бесслюдистых разностей средних и кислых пород изверженного и метаморфического типа связаны с преобразованием плагиоклазов, за счет которых генерируется монтмориллонит [12, 17]. В случае наличия среди плагиоклазов олигоклаза с пертитовыми вростками в условиях свойственной этой стадии гипергенного изменения пород щелочной среды [16, 20] по ним возникает галлуазит со значением основного рефлекса в 0,72–0,74 нм для безводной и 1,01 нм для водной формы [29]. В слюдистых разностях рассматриваемых пород могут присутствовать как собственно диоктаэдрические слюды политипной модификации $2M_1$ (то есть мусковитового типа), так и двуслюдяные ассоциации из ди- и триоктаэдрических разновидностей этого минерала, главным образом, мусковит-биотитового типа, причем для железистых слюд характерен преимущественно политип $1M$. Благодаря структурному различию указанных слюд разновидность $2M_1$, обладающая наибольшей устойчивостью [9, 21], подвергается только слабой гидратации (фиксируют лишь некоторое уширение отражений на дифрактограммах) и длительно сохраняется в элювиальных продуктах. В отличие от этого, слюды политипной модификации $1M$ обладают значительно меньшей стабильностью. Поэтому в профиле выветривания содержащих их пород они сравнительно быстро подвергаются деградации с диоктаэдризацией частично сохраняющихся продуктов в виде монтмориллонит-гидроslюдистых смешаннослоистых образований ($1,0 < d < 1,5$ нм) с последовательно увеличивающимся содержанием в их структуре разбухающих слоев, с которыми неупорядоченно чередуются реликтовые неразбухающие. В профилях выветривания они имеют еще меньшую устойчивость, чем их протоминералы – триоктаэдрические слюды.

Из сказанного следует, что слюды $1M$ и, особенно, связанные с их изменением монтмориллонит-гидроslюдистые смешаннослоистые образования, как обосновано нами ранее [7, 12], на относительно поздних этапах выветривания быстро подвергаются деструкции. В связи с этим некоторые исследователи, не учитывая изложенных выше особенностей, связанных с различной относительной устойчивостью отдельных политипных модификаций слюд и ранних продуктов их преобразования [9, 21], необоснованно считают, что смешаннослоистые образования вообще не возникают в корях выветривания (КВ). Из продуктов изменения указанного смешаннослоистого образования на поздних стадиях выветривания синтезируется каолинит (0,715 нм), имеющий, в отличие от ультраосновных и основных пород, более крупный размер частиц [16, 20].

В результате общей диоктаэдризации в зоне гипергенеза слоистых силикатов в продуктах КВ весьма различных пород происходит сближение минералогических особенностей поздних элювиальных образований на первичных породах и их химического состава [12, 16, 26]. Продукты выветривания ультраосновных и основных пород, то есть меланократового состава, преобразуются в существенно лейкократовые разности, а средние и кислые становятся несколько более меланократовыми. В продуктах выветривания слюдистых разностей средних и кислых изверженных пород (как и в ультраосновных и основных) слюдистые минералы могут иметь размер $> 0,001$ мм. Поэтому

элювий таких пород рекомендується изучать как в целом в породе, так и во фракции $< 0,001$ мм. В то же время продукты выветривания осадочных пород, соответствующих кислому типу, следует анализировать преимущественно во фракции $< 0,001$ мм.

Сформировавшаяся на континентальных блоках Земли КВ и слабо измененные гипергенными процессами породы территорий с развитием отрицательных движений земной коры при перестройке тектонического плана, сопровождающейся трансгрессией морских бассейнов, в случае восстановительной обстановки (за счет бурного развития растительности в областях гумидного климата) могут подвергаться заболачиванию. Соответственно, при положительных движениях континентальных блоков, а также при понижении базиса эрозии элювиальные продукты подвергаются денудации. В первом случае наиболее характерные для КВ каолинит и дальнейшие продукты его изменения в виде полуторных оксидов Al трансформируются в бертьерин (0,705 нм), который является устойчивым минералом в отложениях вплоть до позднего докембрия включительно [20]. Во втором случае сносимые с суши продукты переотлагаются, причем по составу они существенно различаются в зависимости от специфики исходных пород. Анализ построенных по методике, разработанной совместно с В. Хитровым [27], вариационных LM–OK-диаграмм (рис. 1) показывает, что векторы выветривания терригенно-карбонатных пород направлены непосредственно к полю каолинов, что в целом соответствует известной закономерности преимущественного образования каолинита в случае выветривания кислых и близких к ним по составу осадочных пород.

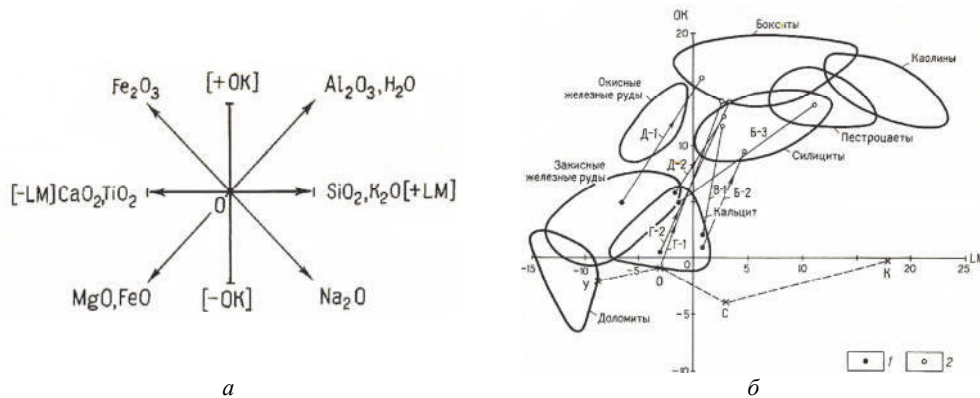


Рис. 1. Вариационная диаграмма LM–OK химического состава пород и продуктов их изменения в земной коре [7, 26, 27]:

a – векторы порообразующих оксидов; *б* – распределение химического состава продуктов выветривания терригенно-карбонатных пород (Б), долеритов (В), туфов и туфогенных образований (Г), кимберлитов (Д); 1 – исходные породы; 2 – выветрелые продукты. Породы: У – ультраосновные, О – основные, С – средние, К – кислые; Б-2 – скв. 432/192; Б-3 – скв. 114/176; В-1 – скв. 202/44; Г-1 – скв. Ан-50; Г-2 – скв. 280/188; Д-1 – скв. А-63К; Д-2 – шахта 102.

Несмотря на определенное различие исходных пород основного состава, продукты их выветривания по химической конституции на рассматриваемой стадии гипергенного процесса имеют тенденцию к сближению. Одновременно с этим векторы выветривания пород основного состава (долеритов, туфов и туфогенных образований) направлены (см. рис. 1) к полю бокситов, что обусловлено предпочтительным образованием при их выветривании гидроксидов Al. При этом, как показано ранее [7, 13] на примере исследова-

ния КВ туфов и туфогенных образований Сибирской платформы, в виде промежуточного минерала возникает вначале каолинит, а затем гиббсит. Направление вектора выветривания такой ультраосновной породы, как кимберлит, на анализируемой диаграмме (см. рис. 1) занимает промежуточное положение между полем терригенно-карбонатных пород и образований трапповой формации (долеритов, туфов и туфогенных образований). То есть в продуктах их выветривания с одинаковой вероятностью может реализовываться образование как гидроксидов Al, так и каолинита. При этом свойственный гидрослюде политип 1M (как менее устойчивый) обуславливает сравнительно более быстрое его накопление в продуктах диоктаэдризации, чем выветривание гидрослюды 2M₁ в терригенно-карбонатных породах.

Большое значение для формирования специфики продуктов выветривания имеет состав исходных материнских пород. Например, подвергающиеся выветриванию кимберлиты имеют типичное только для них содержание как жильных (рис. 2), так и породообразующих (рис. 3) минералов. Четкой закономерности в распределении этих минералов в приведенных разрезах не установлено, хотя нередко вместо исчезнувших новообразований появляются другие. Некоторые общие закономерности все же четко выражены (см. рис. 2): а) гипс установлен только в верхней части диатремы (до глубины 625 м); б) целестин также приурочен к верхней части разреза (интервал 615–660 м); в) ограниченный кальцит ассоциирует с целестином; г) в ассоциации с галитом обычно находится ангидрит, реже гипс; д) сульфиды железа иногда встречаются совместно с гипсом; ж) на всю глубину описываемого разреза прослеживается пирроаурит, который ассоциирует с гидроксидами железа, замещающими его.

Пересчет химических анализов кимберлитов трубки Мир на минеральный состав (см. рис. 3) также показал существенные количественные колебания в составе основных новообразований. Например, анализ проб по скв. М-55 подтвердил, что CaSO₄ (до 15 %) присутствует в кимберлитах верхней части описываемого разреза (глубина 380–430 м), значительно уменьшаясь в его нижних горизонтах (440–540 м), где его концентрация меняется в пределах 3–11 %. Содержание кальцита здесь колеблется еще больше (от 2 до 28 %). При этом какой-либо четкой закономерности в его распределении не наблюдается, отмечается только приуроченность его максимального содержания к низам разреза (500–520 м). Концентрация серпентина более значительна – обычно составляет 50–60 % объема породы, только в нижних частях она снижается до 35 %, что связано с неполной серпентинизацией в таких участках свежего оливина.

Преобладание в описываемых породах среди ксенолитов материала вмещающих пород существенно влияет на распределение по разрезу диатремы основных петрогенных компонентов (рис. 4), где суммарная концентрация CaO, MgO и CO₂ варьирует от 25 до 53 %. Резкое увеличение в кимберлитах, по сравнению с вмещающими диатрему породами, концентрации MgO вызвано не только значительными изменениями количества доломита, но и преобладанием серпентина в основной массе пород.

Последнее подтверждено и повышенными концентрациями SiO₂ и H₂O (см. рис. 4). Часть SiO₂ связана с постоянным присутствием в породах тонкодисперсных выделений кварца, главным источником которого являются вмещающие трубку Мир терригенно-карбонатные породы PZ₁. Изменение фоновых содержаний Al₂O₃, Fe₂O₃ и FeO обусловлено, в основном, обогащением отдельных участков и горизонтов некоторыми новообразованными минералами – гётитом, пирроауритом, апатитом и др.

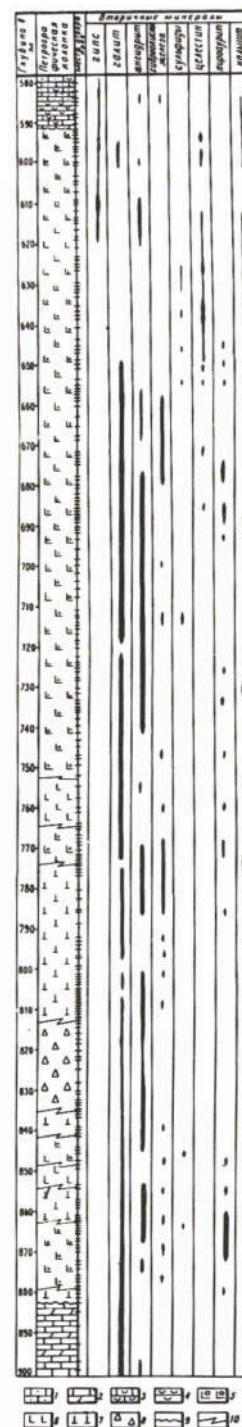
При определении особенностей поступавшего в бассейны седиментации материала следует учитывать не только структурно-морфологические особенности минералов, а и их более детальные свойства, в частности, изотопный состав углерода карбонатов. Изучено карбонаты из пород глубоких горизонтов трубки Мир, вскрытых скважиной (рис. 5, а), битумов из кимберлитов, известняков и доломитов.

Анализируя особенности распределения изотопного состава углерода карбонатов из кимберлитовых брекчий, можно констатировать, что его значение укладывается в интервал от $-1,5$ до $-12,3$ ‰. В изученном разрезе кимберлитов четко обособляются два участка: верхний в интервале 1 112,2–1 150,7 м и нижний – 1 163,7–1 217,0 м. Кимберлиты этих двух участков существенно отличаются между собой по значению $\delta^{13}\text{C}$ (для верхнего это значение колеблется от $+0,4$ до $-7,2$ ‰, $X = -4,4$ ‰, для нижнего – от $-4,6$ до $-12,3$ ‰, $X = -8,7$ ‰), что является объективным подтверждением наличия на глубоких горизонтах трубки Мир двух подводящих каналов, кимберлит которых имеет различное сочетание корового и глубинного углерода. В то же время изотопный состав углерода карбонатов из вмещающих трубку пород в зонах верхнего и нижнего контактов с кимберлитами изменяется незначительно: от -3 до $+1,5$ ‰ и соответствует значениям, характеризующим карбонаты нормально-осадочных морских отложений. Что же касается значения $\delta^{13}\text{C}$ из карбонатных пород, являющихся ксенолитами вмещающих пород в диатреме, то они имеют значение, типичное для углерода кимберлитов ($-6,9$ ‰). Углерод из карбонатных пород перемычки занимает промежуточное положение между углеродом вмещающих пород и кимберлитов ($-1,9$ и $-3,0$ ‰). Корреляционный график (см. рис. 5, б) между значением $\delta^{13}\text{C}$ и содержанием в породе CO_2 демонстрирует довольно выраженную зависимость между этими характеристиками.

Накопление осадков и формирование на их основе осадочных пород связано в основном с тремя факторами [16, 20]. Первый фактор обусловлен поступлением с континента продуктов определенной степени физико-химического разложения изверженных, метаморфических, ранее сформированных

Рис. 2. Схема распределения вторичных жильных минералов из глубоких горизонтов трубки Мир по разрезу скв. 55:

1 – песчаные известняки; 2 – доломитовые известняки; 3 – известняки с выделениями гипса; 4 – гипс; 5–8 – кимберлитовая брекчия: 5 – автолитовая, 6 – кимберлитовая с массивной текстурой цемента, 7 – крупнопорфировая, 8 – кластопорфировая; 9 – граница между кимберлитами и вмещающими трубку породами; 10 – условная граница между отдельными типами кимберлитовых пород.



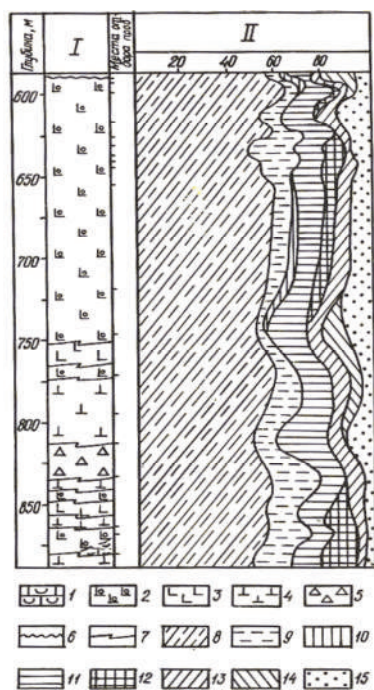


Рис. 3. Схема распределения преобладающих вторичных минералов в основной массе кимберлитов глубоких горизонтов трубки Мир по разрезу скв. 55:

I – петрографическая колонка: 1 – известняки с выделениями гипса; 2–5 – кимберлитовая брекчия: 2 – автолитовая, 3 – с массивной текстурой цемента, 4 – крупнопорфировая, 5 – кластопорфировая; 6 – граница между кимберлитами и вмещающими трубку породами; 7 – условные границы между отдельными типами кимберлитов; *II* – минеральный состав основной массы кимберлитов: 8 – серпентин; 9 – кальцит; 10 – доломит; 11 – флогопит + хлорит; 12 – пироаурит; 13 – магнетит + гидроксиды железа; 14 – галит; 15 – прочие минералы.

В тропическом и умеренных гумидных поясах при накоплении осадков в пресных водоемах с низкой гидродинамической активностью глинистый материал, поступающий с суши, относительно быстро теряет связь со средой осадконакопления, то есть образует закрытую систему. Это связано с уплотнением и началом отжатия из него поровой (седиментационной) и слабо связанной (адсорбированной) минералами воды. Поэтому в таких отложениях с общим преобладанием типоморфных для формаций терригенного типа [10] диоктаэдрических минералов, а также монтмориллонита реликты триоктаэдри-

осадочных пород в виде либо терригенного (различного по размеру частиц, преимущественно зернистого), либо аллотигенного (глинистого, псевдоизометрично-пластинчатого) материала, а также минерализованных растворов и органического вещества, включая бактериальную среду. Второй фактор охватывает влияние на поступающий в зоны осадконакопления материал гидрогеохимического характера среды осадконакопления (пресные водоемы, морские и океанические бассейны, осолонённые озера, отшнурованные части морских бассейнов и др.). Третий фактор отражает степень постседиментационного изменения разных литофациальных типов осадков и последовательно формирующихся из них пород под действием закономерно повышающегося геостатического и стрессового давления вышележащих и латерально залегающих (при развитии в последнем случае дислокационных процессов), а также, самое главное, геотермический градиент [16, 20], температуру в процессе погружения пород в стратисферу.

Важным для выяснения общих закономерностей осадочного процесса является использование формационного анализа [10]. По литогенетическим особенностям наиболее надежно выделяются формации терригенного [18], терригенно-карбонатного и карбонатного [20], вулканогенного [30] и галогенного [31] типа. В результате денудации различных источников сноса в седиментационных водоёмах и бассейнах накапливается различный по природе и степени физико-химического разложения в зоне гипергенеза материал [7, 12, 26]. В конечных областях стока он гранулометрически распределяется в соответствии с гидродинамической активностью среды [25].

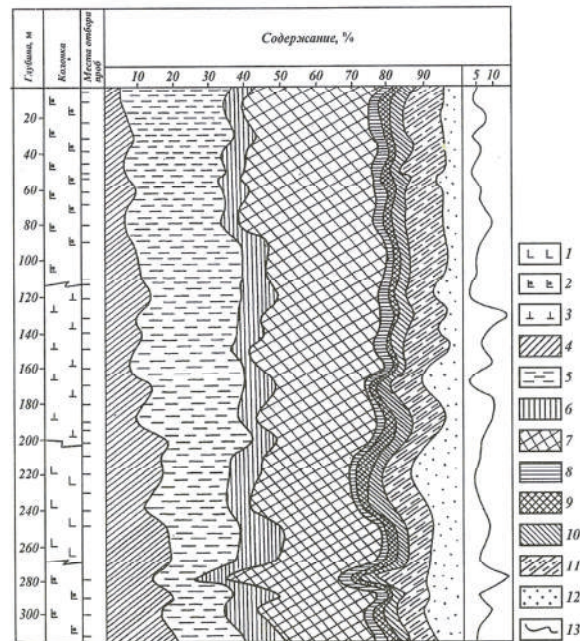


Рис. 4. Распределение основных петрохимических компонентов в кимберлитах трубки Мир, вскрытых скважиной 56, %:

1 – кимберлиты с массивной текстурой цемента; 2, 3 – автолитовая (2) и крупнопорфировая (3) кимберлитовая брекчия; 4 – CaO; 5 – MgO; 6 – CO₂; 7 – SiO₂; 8 – Al₂O₃; 9 – Fe₂O₃; 10 – FeO; 11 – H₂O; 12 – остальные компоненты; 13 – ксенолиты осадочных пород.

ческих слоистых силикатов [18], в частности, хлорита (1,42 нм), могут сохраняться только при ближнем переносе продуктов в основном физического разложения ультраосновных и основных пород*. В проницаемых гранулярных осадках, накапливавшихся в пресных водоемах с гидродинамически активной средой, преобразование первичных минералов, происходившее в зоне гипергенеза (в частности, в КВ) в открытой системе, наследуется с тенденцией к переходу реликтов всех слоистых триоктаэдрических минералов в диоктаэдрические [18]. Одновременно с этим в структуре наиболее распространенных в природе монтмориллонит-гидрослюдистых смешаннослоистых образований, которые поступают с суши в такие водоемы и связаны с глубоким преобразованием, в основном, триоктаэдрических слюд, существенно преобладают разбухающие слои. В ассоциации с этими образованиями в продуктах переотложения нередко есть собственно монтмориллонит, возникающий в результате либо раскристаллизации туфогенного материала, либо за счет разложения Fe-Mg-минералов [7, 12, 26], причем дифракционная картина их и рассматриваемых смешаннослоистых образований иногда весьма близка.

*Диоктаэдрические минералы – каолинит, ассоциирующий иногда с галлузитом, гидрослюды и реликты слабо устойчивых в зоне гипергенеза монтмориллонит-гидрослюдистых смешаннослоистых образований с преобладанием разбухающих слоев, то есть неупорядоченного типа.

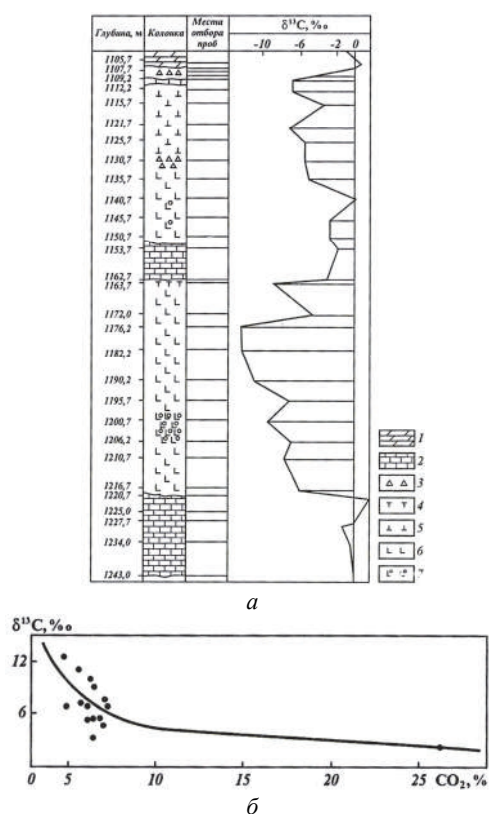


Рис. 5. Геологический разрез и вариации $\delta^{13}C$ углерода карбонатов из кимберлитов глубоких горизонтов трубки Мир (а) и зависимость изотопного состава углерода от содержания CO_2 (б):

1 – доломиты; 2 – известняки; 3–7 – кимберлитовая брекчия: 3 – кластопорфировая, 4 – афировая, 5 – порфировая, 6 – микролитовая, 7 – автолитовая.

При накоплении в морской среде в гумидных климатических поясах глинистых осадков за счет повышенной минерализации седиментационных вод происходит более быстрая коагуляция и осаждение слоистых минералов. Минералы, образующие крупные агрегаты, накапливаются вблизи от береговой линии. Ближе всего от берега выпадают в осадок агрегаты каолинита, затем монтмориллонита и близких к нему по содержанию разбухающих слоев монтмориллонит-гидрослюдистых смешаннослоистых образований и только в наиболее удаленных – халистатических участках бассейна в виде дискретных пластинок осаждаются гидрослюда [33]. Гранулярные осадки морского и океанического типа, накапливающиеся в гидродинамически активной среде аналогичных климатических поясов, имеют хлидолитовый состав обломочного материала. Это обеспечивает в дальнейшем возможность преобразования в них неустойчивых компонентов, включая

Поэтому, несмотря на то, что разбухающие минералы в целом вносят наибольший вклад в общую дифракционную картину слоистых силикатов (то есть имеют относительно наиболее интенсивные рефлексы), их совместная диагностика представляет известные трудности. Однако благодаря различному генезису указанные две разновидности диоктаэдрических разбухающих минералов отличаются межслоевым зарядом (более высоким, как унаследованным от слюд, в соответствующих им смешаннослоистых образованиях), что позволяет использовать этот типоморфный признак [14, 18] для их индивидуальной идентификации в смесях. Соответственно, при накоплении сносимого с суши материала в нормально морские и океанические бассейны, то есть в контрастную по отношению к гидрогеохимическим условиям предшествующей зоны гипергенеза среду, изменение слоистых силикатов, начиная с субаквальной стадии, приобретает тенденцию последовательного развития регенерационных процессов.

На ранних этапах осадочного процесса термобарические параметры среды низкие, поэтому преобразования слоистых силикатов в этих гидрогеохимических условиях ограничиваются, в основном, прекращением выноса из их структуры подвижных химических элементов, а также началом фиксации ряда содержащихся в морской воде минералообразующих катионов.

реликты Fe-Mg-минералов, плагиоклазы, калиевые полевые шпаты, а также гиалокластический материал. Кроме того, в аридных климатических поясах в условиях, предшествующих карбонатонакоплению, происходит генерация Mg-силикатных минералов, имеющих типоморфное значение для ранних стадий накопления отложений терригенно-карбонатной и карбонатной формаций [10]. В наиболее магнезиальной среде (практически без Al) из наддонной воды на стадии седиментогенеза кристаллизуется, как сингенетичный минерал, сепиолит (1,23 нм). При полной ассимиляции сепиолитом в зоне осадконакопления ресурсов Si начинается осаждение доломита [16, 20]. В слабо рафинированной среде, содержащей Al, за счет поступления в этом случае в менее обогащенную Mg зону осадконакопления, кроме того, в основном, наиболее устойчивой при выветривании и мотогенезе гидрослюды $2M_1$ [9], из наддонной воды, аналогично сепиолиту, синтезируется палыгорскит (1,05 нм). Переотлагаемые в эти водоемы слоистые силикаты вследствие механодеструкции на стадиях размыва КВ, переноса и накопления элювиальных продуктов содержат частицы весьма мелкого размера. В результате этого они локализируются в основном во фракции $< 0,001$ мм [16, 20].

В соответствии со схемой Н. Вассоевича [1], осадочный чехол земной коры (сверху вниз) подразделен [16, 20] на четыре зоны с последовательно увеличивающимися термобарическими параметрами среды: диагенеза (ДГ)–протокатагенеза (ПК), ранних этапов мезокатагенеза (MK_1, MK_2), поздних этапов мезо- (MK_{3-5})–апокатагенеза (AK_{1-4}) и метагенеза (МГ). В первых трех зонах осадки и осадочные породы сохраняют присущие им литогенетические признаки, то есть закономерную гранулометрическую дифференциацию в соответствии с петрохимическим типом размывающихся на континентах пород и гидродинамическими параметрами переноса и накопления продуктов их денудации. В четвертой зоне вследствие перекристаллизации в условиях свойственных ей высоких значений геостатического, а в дислоцированных районах – и стрессового давления, а также, что особенно важно, температуры отложения теряют свойственные им признаки. Важно, что постседиментационное преобразование непроницаемых (существенно глинистых) и проницаемых отложений (преимущественно гранулярных, а также трещинных пород различного литологического типа, то есть песчано-алевритовых, сильно уплотненных глинистых либо карбонатных) на фоне общего метаморфизма вод от карбонатных к сульфатным и хлоридным протекает различным путем.

Зоны ПК и MK_{1-2} относятся вместе с предшествующей стадией ДГ (в которой осадки преобразуются в породы [20, 25, 30]) к раннему катагенезу [16]. В этой зоне в отложениях пресных водоемов (широкого литологического спектра, в том числе глинистых и песчано-алевритовых) из разбухающих минералов сохраняют устойчивость не только собственно смектиты диоктаэдрического типа и лишь частично сохраняющиеся их триоктаэдрические разновидности, но и различные смешаннослоистые образования. Этот процесс охватывает отложения, накапливающиеся в разных климатических поясах, включая наиболее контрастные из них, то есть гумидные и аридные. В глинистых отложениях пресноводного типа в зонах ПК– MK_{1-2} по мере погружения осадков и формирующихся пород в стратисферу происходит отжатие поровой (седиментационной) и слабо связанной (адсорбированной) воды. Вследствие свойственных этой зоне относительно невысоких термобарических параметров [28] сильно связанная вода остается в системе минералообразования, в основном, в межслоевых промежутках монтмориллонит-гидрослюдистых смешаннослоистых образований. Поэтому в рассматриваемой зоне сохраняют устойчивость характерные для гипергенных условий разновидности смешан-

нослоистых образований с преобладанием разбухающих слоев, с которыми неупорядочно чередуются подчиненные – разбухающие. В зоне МК₁₋₂ в проницаемых пресноводных песчано-алевритовых породах развивается также аутигенный каолиновый цемент. В порах переотложенного гранулярного материала ультраосновных и основных пород он кристаллизуется, как и в продуктах разложения первичных триоктаэдрических смектитов в КВ, в виде мелкокристаллической разновидности, а в средних и кислых породах (вследствие преобразования плагиоклазов (через стадию монтмориллонита) или непосредственно по микроклину) – в виде крупнокристаллической [16].

При погружении пресноводных отложений в зону МК₃₋₅–АК₁₋₄ (поздний катагенез) за счет резкого повышения термобарических параметров среды [28] во всех литологических типах пород происходит уменьшение разбухающих слоев в структуре монтмориллонит-гидрослюдистых смешаннослойных образований, связанных с трансформацией триоктаэдрических слюд: до < 40 % в первой подзоне и < 20 % во второй [13]. С ними (с тенденцией к упорядоченности) чередуются преобладающие – неразбухающие слои. В соответствии с более высоким межслоевым зарядом смешаннослоистых образований, в их структуре сохраняется относительно меньшее количество разбухающих слоев, чем в продуктах аградации монтмориллонита пирокластического происхождения как наиболее низкочарядного разбухающего слоистого силиката [14]. Это его свойство – важный типоморфный признак выделения в разрезе осадочных пород продуктов изменения пирокластического материала, то есть отложений вулканогенной формации [10]. На стадии МГ при унаследованной в глинистых и, особенно, песчано-алевритовых породах кислой среде каолинит преобразуется в пиррофиллит [24]. Однако при обычном содержании в реальных породах примеси минералов семейства 2:1 за счет их перекристаллизации в метаморфизованных разностях пород возникает ассоциация из серицита и хлорита.

Накопление осадков в морских бассейнах гумидного литогенеза происходит, в отличие от пресных водоемов, в минерализованной среде (то есть в контрастных, по сравнению с зоной развития гипергенных процессов на суше, условиях). Это приводит к изменению направленности и интенсивности постседиментационного преобразования накапливающихся отложений [11, 13, 16, 20]. Благодаря повышенной минерализации среды в осадках (независимо от их литологического типа), накапливающихся в морских бассейнах, по мере их погружения появляется тенденция к редукции аллотигенных монтмориллонит-гидрослюдистых смешаннослоистых образований.

В глинистых отложениях зоны ПК–МК₁₋₂ это сопровождается лишь уплотнением дисперсного материала с аналогичным, как отмечено выше, отжатием поровой и слабо связанной воды. Вследствие этого в рассматриваемых зонах сохраняют устойчивость как смектиты, так и монтмориллонит-гидрослюдистые смешаннослоистые образования с содержанием разбухающих слоев > 40 %. На этапах МК₁₋₂ в порах песчано-алевритовых пород за счет наличия в седиментационных водах калия начинается кристаллизация узких удлиненных пластинок монтмориллонита, так называемой удлиненно-чешуйчатой его разновидности [13, 16, 20]. Структурно этот минерал также является неупорядоченным монтмориллонит-гидрослюдистым смешаннослоистым образованием.

Характерные для отложений аридных климатических поясов сепиолит и палыгорскит в зоне МК₁₋₂ преобразуются, соответственно, в Mg-сапонит и смесь Mg-Fe(Fe-Mg)-сапонита и Mg-содержащего монтмориллонита [24]. В свойственной этим условиям высокоминерализованной среде (особенно в отношении повышенного в целом содержания Mg) частичной регенерации подвергаются также промежуточные продукты гипер-

генного изменения триоктаэдрических слюд, в частности, вермикулит-ди-три-сметитовые смешаннослоистые образования – процесс идет в направлении увеличения степени триоктаэдричности их структуры.

В гумидных поясах при погружении отложений в зону МК₃₋₅–АК₁₋₄ (поздний катагенез) происходит усиление аградационных процессов за счет дальнейшего повышения термобарических параметров среды [28]. Это обуславливает переход во всех литологических типах пород неупорядоченных смешаннослоистых образований в разновидности с тенденцией к упорядоченному чередованию преобладающих неразбухающих слоев с подчиненными разбухающими. Из глинистых отложений в результате их уплотнения частично удаляется сильно связанная вода – из структуры указанных смешаннослоистых образований, большая её часть – из межслоевых промежутков их структуры. Продукты изменения в вышележащей зоне сепиолита преобразуются в упорядоченное тальк-сапонитовое смешаннослоистое образование [31]. В свою очередь, за счет дальнейшего изменения палыгорскита возникает ассоциация из хлорит-сапонитового смешаннослоистого образования и гидрослюда 2M₁ с примесью монтмориллонит-гидрослюдистого смешаннослоистого образования с содержанием < 40 % разбухающих слоев. В случае оптимального стехиометрического соотношения главных минералообразующих элементов хлорит-сапонитовое смешаннослоистое образование относительно длительное время сохраняется в виде сравнительно стабильного упорядоченного образования из 50 % неразбухающих 2:2 хлоритовых пакетов и 50 % разбухающих 2:1 слоев, которые чередуются по закону АВ АВ... (А – неразбухающие слои, В – разбухающие) [16, 20].

Таким образом, ассоциирующие с хлорит-сапонитом минералы, особенно гидрослюда 2M₁, являются свидетельством того, что хлорит-сапониты, будучи в общем полигенными минералами, в отложениях терригенно-карбонатных и карбонатных формаций [10] связаны с эпохами, предшествующими карбонатакоплением, когда резко сокращался привнос терригенного материала (в его составе сохраняет устойчивость лишь наиболее стабильная гидрослюда 2M₁) [9, 21].

В зоне МК₃₋₅–АК₁₋₄ происходит также усиление процессов регенерации указанных выше продуктов последовательного изменения триоктаэдрических слюд в виде неупорядоченных вермикулит-ди-три-сметитовых смешаннослоистых образований с формированием в ряде случаев упорядоченной вермикулит-сапонитовой разновидности, которая отличается от близкого по структуре хлорит-сапонита более высоким межслоевым зарядом. Важной особенностью триоктаэдрических смешаннослоистых образований (в отличие от диоктаэдрических) является более высокое содержание в их структуре разбухающих слоев на одинаковой стадии постседиментационного преобразования отложений, в которых совместно присутствуют оба этих типа разбухающих минералов. Если диоктаэдрические монтмориллонит-гидрослюдистые смешаннослоистые образования упорядоченного типа (то есть ректориты), приуроченные к гидротермальному минералогенезу, возникают и сохраняют устойчивость только в открытой системе с низкими термобарическими параметрами среды [13], то аналогичного типа триоктаэдрические разновидности (в частности, хлорит-сапониты и хлорит-вермикулиты) остаются относительно стабильными вплоть до заключительных этапов позднего катагенеза [11, 16, 18, 20].

Относительная устойчивость в зоне позднего катагенеза упорядоченных триоктаэдрических смешаннослоистых образований на основе хлоритовых пакетов и сапонитовых

либо вермикулитовых слоев является одним из типоморфных признаков поздних стадий преобразования отложений терригенно-карбонатных и карбонатных формаций [10].

В песчано-алевритовых отложениях морского генезиса возникший в предшествующей зоне “удлиненно-чешуйчатый” монтмориллонит на стадиях МК₃₋₅ и АК₁₋₄ в результате рекристаллизации (с увеличением размеров частиц, особенно в ширину, и повышением доли калия в его структуре) трансформируется в удлиненно-пластинчатую гидрослюда [11, 16, 20]. Структурно этот минерал, как и характерное для этой зоны аллотипное монтмориллонит-гидрослюдистое смешаннослоистое образование, имеет тенденцию к упорядоченному чередованию преобладающих неразбухающих слоев с подчиненными разбухающими. Конечным членом последовательности слюдоподобных минералов семейства 2:1 с удлиненной формой частиц является наиболее совершенная, по сравнению с другими существенно дефектными представителями этого ряда, его разновидность – “сарошпатокиит” [32], который относится к одному из характерных типоморфных силикатных минералов терригенных прослоев в отложениях галогенной формации [10].

На стадии МГ диоктаэдрические разбухающие минералы в отложениях морского и океанического генезиса, включая осолонённые озера и отшнурованные части морских бассейнов, переходят в серицит, а их триоктаэдрические аналоги – в хлорит. Одновременно в процессе интенсивного преобразования осадочных пород становятся неустойчивыми диоктаэдрические слоистые силикаты семейства 1:1 (каолинит, дикцит, накрит, галлуазит). Освобождающийся из продуктов разложения этих минералов Al переходит в структуру серицита, а Mg из слюдоподобных минералов – в хлорит, в результате чего хлорит становится более магнезиальным. Серицит по структурным особенностям идентичен мусковиту [18], однако обладает более высокой дисперсностью. Поэтому во время гранулометрического анализа метабазиса измененных отложений пресноводных водоемов он локализуется во фракции < 0,001 мм. Это свидетельствует, что преобразование первично гипогенных минералов в земной коре имеет необратимый характер. Это нужно учитывать при реконструкции протекающих в таких условиях процессов их эволюции на стадиях как гипергенеза, так и литогенеза. Также надо иметь в виду, что в случае перестройки тектонического плана каждой конкретной территории общая схема прогрессивного катагенеза может быть нарушена: могут формироваться минералы, соответствующие стадиям регрессивного катагенеза, то есть с более низкими термобарическими параметрами среды [13]. В результате этого в таких условиях могут возникать минералы, характерные для зоны гипергенеза, в частности, каолинит и галлуазит [2].

Таким образом, можно сделать вывод, что в исходных изверженных породах слюдяного типа (особенно ультраосновного и основного состава) частицы слюдяных минералов и непосредственно возникающий по триоктаэдрическим их разновидностям вермикулит (в связи с кристаллизацией исходного минерала из магматического расплава) могут иметь относительно крупный размер – более 0,001 мм. Соответственно, в собственно осадочных образованиях, включая их метаморфические разности, указанные силикаты приурочены преимущественно к фракции < 0,001 мм. Отсюда следует, что в первичных осадочных породах слоистые силикаты (в том числе слюдяные минералы) можно с достаточной объективностью изучать совместно с другими дисперсными минералами в указанной выше фракции. В отличие от этого исследование продуктов гипергенного изменения слюдяных разностей изверженных пород, учитывая более крупный

размер в них слюд, необходимо проводить для выяснения механизма и направленности их преобразования не только во фракции $< 0,001$ мм, но и в породе в целом.

В зависимости от присущей отдельным минералам относительной дисперсии по размеру частиц также можно использовать методологию изучения более мелких фракций – для анализа практически в мономинеральном виде особенностей разбухающей фазы. Например, согласно ранее полученным данным [22], исследование более тонких фракций позволяет выделять гранулометрический диапазон, в котором концентрируется “хлорит–разбухающий хлорит”, нередко ассоциирующий с сапонитом. А для изучения таких важных минералов, как цеолиты, связанных с преобразованием пирокластического материала [15], нужно изучать фракции размером более $0,001$ мм.

Согласно приведенным данным, объективная геологическая интерпретация результатов изучения глинистых минералов должна основываться на использовании трех основных аспектов. Первый – это упорядоченность структуры первичных минералов, что определяет, с одной стороны, их реакционную активность в процессе генерации за счет них слоистых силикатов, а с другой, – анализ устойчивости вновь возникающих (особенно смешаннослоистых) минералов на промежуточных стадиях их преобразования. Например, в первом случае различная степень совершенства структуры слюдястых силикатов, в частности, их политипных модификаций $1M$ и $2M_1$, определяет значительно более высокую стабильность политипа $2M_1$ на различных стадиях гипер- и литогенеза. Соответственно, наиболее низкая упорядоченность структуры галлуазита, по сравнению с другими разновидностями 1:1 диоктаэдрических минералов, обуславливает очень слабую устойчивость его на стадиях мито- и литогенеза. В связи с этим его практически нет в отложениях, соответствующих прогрессивному катагенезу. Во втором случае упорядоченные формы триоктаэдрических смешаннослоистых образований (как наиболее совершенные по заполнению структурных вакансий и строго регулярному переслаиванию отдельных пакетов 2:2 и слоев 2:1, например, в структуре хлорит-сапонитов и хлорит-вермикулитов) сохраняют стабильность, в отличие от нередко ассоциирующих с ними монтмориллонит-гидрослоюдястых смешаннослоистых образований, которые содержат не более 40 % лабильных слоев.

Второй аспект связан с унаследованностью определенных свойств первичных минералов развивающимися по ним новообразованиями. Он охватывает преобразование минералов на гетеровалентном уровне с сохранением структурного мотива протоминерала вторичной фазой, в частности, в процессе преобразования минералов, возникающих в окислительной обстановке (например, каолинита) при изменении ее на восстановительную (трансформация его в бертьерин). К этому аспекту относится сохранение свойственного слюдам высокого межслоевого заряда в процессе деградации триоктаэдрических слюд политипа $1M$ и возникновения по остаточным диоктаэдрическим продуктам монтмориллонит-гидрослоюдястых смешаннослоистых образований, а также сохранение низкого заряда, характерного для монтмориллонита, при аградационном изменении его с образованием аналогичного смешаннослоистого образования, но с унаследованным от протоминерала также низким межслоевым зарядом. Это позволяет, как показано выше, надежно диагностировать различные по природе монтмориллонит-гидрослоюдястые смешаннослоистые образования.

Третий аспект учитывает аналогичную в пространстве и во времени направленность и интенсивность преобразования исходных пород и механизм протекающих при этом процессов вторичного минералообразования. Он отражает, в частности, в пределах фа-

нерозоя, их универсальность, вне зависимости от географического положения изучаемой территории и истории ее геологического развития.

Отмеченные особенности постмагматического изменения кимберлитов и установленную зональность распределения по глубине диатремы новообразованных минералов можно использовать при определении алмазонасного материала в разновозрастных осадочных толщах в процессе прогнозно-поисковых работ на перспективных территориях.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вассоевич Н. Б. Происхождение нефти / Н. Б. Вассоевич // Вестн. Моск. ун-та. Геология. – 1975. – № 5. – С. 3–23.
2. Домбровская Ж. В. Постседиментационные преобразования средне- и верхнерифейских отложений Прибайкальского осадочно-породного бассейна / Ж. В. Домбровская, Д. Д. Котельников // Литология и полезные ископаемые. – 1996. – № 3. – С. 241–257.
3. Дриц В.А. Слоистые силикаты в земной коре. Сообщение 1. Классификация. Группа каолинит-серпентина и тальк-пирофиллита / В. А. Дриц, А. Г. Коссовская // Литология и полезные ископаемые. – 1984. – № 6. – С. 3–23.
4. Дриц В. А. Глинистые минералы: смектиты, смешаннослойные образования / В. А. Дриц, А. Г. Коссовская. – М., 1990. – 211 с.
5. Жухлистов А. П. Сложные (нестандартные) шестислойные полилиты лизардита и их проявление в электронограммах от текстур / А. П. Жухлистов, Н. Н. Зинчук, Д. Д. Котельников // Кристаллография. – 2004. – Т. 49, № 6. – С. 1011–1017.
6. Жухлистов А. П. Ассоциация простых (1T, 3R) и сложных шестислойных полилитов лизардита в кимберлитовой трубке Катока (Ангола) / А. П. Жухлистов, Д. Д. Котельников, Н. Н. Зинчук // Докл. РАН. – 2004. – Т. 396, № 3. – С. 383–388.
7. Зинчук Н. Н. Древние коры выветривания и поиски алмазных месторождений / Н. Н. Зинчук, Д. Д. Котельников, Е. И. Борис. – М. : Недра, 1983. – 196 с.
8. Зинчук Н. Н. Идентификация и генезис лизардит-сапонитового смешаннослойного образования в кимберлитах Южной Африки / Н. Н. Зинчук, Д. Д. Котельников, А. И. Горшков // Литология и полезные ископаемые. – 2003. – № 1. – С. 87–96.
9. Котельников Д. Д. Типоморфные особенности и палеогеографическое значение слюдяных минералов в осадочных породах / Д. Д. Котельников, Н. Н. Зинчук // Изв. вузов. Геология и разведка. – 1996. – № 1. – С. 53–61.
10. Котельников Д. Д. Особенности глинистых минералов в отложениях различных осадочных формаций / Д. Д. Котельников, Н. Н. Зинчук // Изв. вузов. Геология и разведка. – 1997. – № 2. – С. 53–63.
11. Котельников Д. Д. Глинистые минералы как индикаторы преобразования осадочных пород в различных зонах земной коры / Д. Д. Котельников, Н. Н. Зинчук // Изв. вузов. Геология и разведка. – 1998. – № 5. – С. 36–42.
12. Котельников Д. Д. Кристаллохимические и структурные особенности глинистых минералов в корях выветривания в зависимости от типа исходных пород / Д. Д. Котельников, Н. Н. Зинчук // Бюл. Моск. об-ва испытателей природы. Отд. геол. – 2001. – Т. 76, вып. 3. – С. 69–79.

13. Котельников Д. Д. Закономерности накопления и изменения аллотигенных и образования аутигенных глинистых минералов в отложениях осадочных формаций / Д. Д. Котельников, Н. Н. Зинчук // Докл. РАН. – 2003. – Т. 391, № 2. – С. 223–227.
14. Котельников Д. Д. Об аномалиях общей схемы преобразования разбухающих глинистых минералов при погружении содержащих их отложений в стратисферу / Д. Д. Котельников, Н. Н. Зинчук // Вестн. Воронеж. ун-та. Геология. – 2003. – № 2. – С. 57–68.
15. Котельников Д. Д. Условия образования и эволюция цеолитов в осадочном чехле земной коры / Д. Д. Котельников, Н. Н. Зинчук // Изв. вузов. Геология и разведка. – 2004. – № 4. – С. 19–24.
16. Котельников Д. Д. Глинистые минералы осадочных пород / Д. Д. Котельников, А. И. Конюхов. – М. : Недра, 1986. – 247 с.
17. Котельников Д. Д. Основные закономерности выветривания силикатных пород различного химического и минералогического типа / Д. Д. Котельников, Ж. В. Домбровская, Н. Н. Зинчук // Литология и полезные ископаемые. – 1995. – № 6. – С. 594–601.
18. Котельников Д. Д. Использование типоморфных признаков глинистых минералов при их геологической интерпретации / Д. Д. Котельников, Н. Н. Зинчук, М. Н. Зинчук // Изв. вузов. Геология и разведка. – 2003. – № 2. – С. 33–39.
19. Новый упорядоченный смешаннослойный минерал лизардит–сапонит из кимберлитов Южной Африки / А. И. Горшков, Н. Н. Зинчук, Д. Д. Котельников [и др.] // Докл. РАН. – 2002. – Т. 382, № 3. – С. 374–378.
20. Саркисян С. Г. Глинистые минералы и проблемы нефтегазовой геологии / С. Г. Саркисян, Д. Д. Котельников. – М. : Недра, 1980. – 232 с.
21. Соболева С. В. Политипия слюд: теоретический и прикладной аспекты / С. В. Соболева // Минерал. журн. – 1987. – № 4. – С. 26–41.
22. Структурно-кристаллохимическое преобразование слоистых минералов на ранних стадиях гипергенного изменения кимберлитов / Н. Н. Зинчук, М. Н. Зинчук, Д. Д. Котельников [и др.] // Изв. вузов. Геология и разведка. – 2002. – № 1. – С. 47–60.
23. Ферросапонит $\text{Ca}_{0,9}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – новый триоктаэдрический смектит (Эвенкия) / Н. В. Чуканов, И. В. Песков, А. Г. Задов [и др.] // Зап. Всерос. минерал. об-ва. – 2003. – Т. 132, № 2. – С. 68–74.
24. Франк-Каменецкий В. А. Трансформационные преобразования слоистых силикатов при повышенных *PT*-параметрах / В. А. Франк-Каменецкий, Н. В. Котов, Э. А. Гойло. – Л., 1983. – 151 с.
25. Фролов В. Т. Литология / В. Т. Фролов. – М. : Кн. 1. – 1992. – 336 с. ; Кн. 2. – 1993. – 482 с. ; Кн. 3. – 1995. – 354 с.
26. Хитров В. Е. Непараметрический кластер-анализ горных пород. Ст. 1. Основы метода. Магматические породы / В. Г. Хитров, Д. Д. Котельников, Н. Н. Зинчук // Бюл. Москов. об-ва испытателей природы. Отд. геол. – 2003. – Т. 78, вып. 5. – С. 78–87.
27. Хитров В. Г. Непараметрический кластер-анализ горных пород. Ст. 2. Коры выветривания. Метаморфические и осадочные породы / В. Г. Хитров, Д. Д. Котельников, Н. Н. Зинчук // Бюл. Москов. об-ва испытателей природы. Отд. геол. – 2004. – Т. 79, вып. 1. – С. 65–76.

28. Холодов В. Н. Постседиментационные преобразования в элизионных бассейнах (на примере Восточного Предкавказья) / В. Н. Холодов. – М. : Наука, 1983. – 147 с.
29. Чекин С. С. Кристаллогенезис глинистых минералов / С. С. Чекин. – М. : Наука, 1984. – 96 с.
30. Япаскурт О. В. Литогенез и полезные ископаемые миогеосинклиналей / О. В. Япаскурт. – М. : Недра, 1992. – 224 с.
31. Alietty A. Structure of a talk-saponite mixed-layer mineral / A. Alietty, J. Meisner // Clays and Clay Minerals. – 1980. – Vol. 28, N 5. – P. 388–390.
32. Beutelspacher H. Atlas of Electron Microscopy of Clay Minerals and Their Admixtures / H. Beutelspacher, H. Van der Marel. – Amsterdam; London; New York, 1968. – 333 p.
33. Edzwald J. K. Clay distribution in recent estuarine sediments / J. K. Edzwald, C. R. O'Meila // Clays and Clay Minerals. – 1975. – Vol. 23. – P. 39–44.
34. Gruner F. W. Vermiculite and hydrobiotite structures / F. W. Gruner // Amer. Mineral. – 1934. – Vol. 19. – P. 557–575.
35. Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments. 1. Mineralogical and chemical evidence / J. Hower, E. Eslinger, M. E. Hower, E. A. Perry // Geol. Soc. Amer. Bull. – 1976. – Vol. 87. – P. 725–737.

*Стаття: надійшла до редакції 16.03.2015
прийнята до друку 23.10.2015*

ОСОБЛИВОСТІ ЗМІНИ ШАРУВАТИХ СИЛІКАТІВ У ЗЕМНІЙ КОРИ У ЗВ'ЯЗКУ З РОЗШУКАМИ АЛМАЗНИХ РОДОВИЩ

М. Зінчук

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

Вивержені, осадові та метаморфічні породи, якими складені континентальні блоки земної кори, у процесі гіпергенезу й літогенезу зазнають закономірних специфічних змін, які залежать від петрохімічних і генетичних особливостей вихідних порід.

Продукти звітрявання безслюдистих відмін вивержених порід, а також безслюдистих і слюдистих осадових утворень треба вивчати у фракції < 0,001 мм з огляду на досить дрібний розмір частинок первинних і вторинних мінералів. У випадку слюдистих відмін вивержених порід об'єктивні дані про їхні гіпергенні зміни можна одержати тільки в разі комплексного вивчення як фракції < 0,001 мм, так і породи загалом завдяки більшому розміру слюдистих частинок.

Наявність у метаморфізованих породах слюдистих мінералів типу серициту (дисперсного мусковіту) свідчить про незворотний процес зміни уламкового матеріалу, що надходить з суходолу, навіть на найпізніших стадіях літогенезу.

Особливу увагу приділено вивченню новоутворених на післямагматичній стадії мінералів кімберлітових порід, окремі типоморфні особливості яких можна успішно використовувати в разі розшуків родовищ алмазу.

Ключові слова: шаруваті силікати, монтморилоніт, смектит, слюда, змішаношаруваті утворення, типоморфні особливості, літогенез, кора звітрявання, кімберліти, родовища алмазу.

FEATURES OF THE LAYERED SILICATES ALTERATION IN THE EARTH'S CRUST IN CONNECTION WITH THE SEARCH FOR DIAMOND DEPOSITS

N. Zinchuk

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

It is proved, that in the primary micaceous igneous rocks (especially ultrabasic and basic) the particles of micaceous minerals and vermiculite, which is formed directly by their trioctahedral varieties, can have a relatively large size – more than 0.001 mm. In sedimentary and sedimentary-metamorphic rocks these silicates is confined mainly to the fraction < 0.001 mm. Hence, layered silicates (including micaceous minerals) in primary-sedimentary rocks can be explored with sufficient objectivity together with other dispersed minerals of this faction. In the products of supergene alterations of micaceous igneous rocks the grains of mica are larger. Therefore, to clarify the mechanism and orientation of their alteration it is necessary to examine the fraction < 0.001 mm and the rock in general. You can also investigate more small fractions to identify the characteristics of the swellable phase. Such a study allows to select the particle size range in which the so-called chlorite–swelling chlorite concentrates, which is often associated with saponite. For the study of zeolites associated with the transformation of pyroclastic material, you need to study fractions > 0.001 mm.

Objective geological interpretation of the results of the clay minerals study (in particular, clarifying the direction and the intensity of their alteration) shall be based on the use of three main aspects. The first is the regularity of the primary minerals structure, which determines, on the one hand, their re-promotional activity in the process of layered silicates generating, and on another, – analysis of stability of neogenic minerals (especially mixed-layered) at the intermediate stages of their alteration. In the first case, the different degree of micaceous silicates structure excellence (in particular, their polytypic modifications $1M$ and $2M_1$) defines a substantially higher stability of mica $2M_1$ -polytype at various stages of hypergenesis and lithogenesis. Accordingly, the lowest orderliness of halloysite structure, compared with the other varieties of 1:1 dioctahedral minerals, creates its very low resistance during motogenesis and lithogenesis. Therefore, it is virtually absent in the sediments, which correspond to the progressive catagenesis. In the second case, an ordered form of trioctahedral mixed-layered minerals are stable, unlike of often associated with them montmorillonite-hydromica mixed-layered formations that contain no more than 40 % of the labile layers. The second aspect is associated with the inheritance of certain properties of primary minerals by newly formed. We are talking about (1) the transformation of minerals at heterovalent level with preservation of the structural motif of the protomineral by the secondary phase, (2) maintaining of the characteristic for micas high interlayer charge during degradation of trioctahedral micas polytypic modifications $1M$ and the occurrence of montmorillonite-hydromica mixed-layered minerals from the residual dioctahedral products, (3) maintaining of a low charge, characteristic for montmorillonite, during its aggradational change with the formation of similar mixed-layered mineral, but with the inherited from protomineral also low interlayer

charge. This allows to reliably diagnosing the different montmorillonite-hydromica mixed-layered formations. The third aspect considers similar in space and in time the direction and intensity of primary rocks alteration and the mechanism of occurring processes of the secondary mineral formation.

Peculiarities of postmagmatic alteration of kimberlites and zoning distribution along the depth of the diatremes of the newly formed minerals can be successfully used in the determination of diamondiferous material in uneven-aged sedimentary sequences during the predictive exploration in promising areas.

Key words: layered silicates, montmorillonite, smectite, mica, mixed-layered formation, typomorphic features, lithogenesis, crust of weathering, kimberlites, diamond deposits.

УДК 549.06+549.08+550.4(477.42)

ІНФОРМАТИВНІСТЬ ТИПІЗАЦІЇ МОНАЦИТУ З МЕТАСОМАТИТІВ ЗА ФІЗИЧНИМИ, МОРФОЛОГІЧНИМИ ТА ГЕОХІМІЧНИМИ ОЗНАКАМИ

І. Лазарева

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

Досліджено геохімічні особливості, морфологію і забарвлення монациту з метасоматитів Суцано-Пержанської зони Українського щита. Метасоматити просторово й генетично пов'язані з гранітоїдною серією Коростенського плутону. Визначено три геохімічні типи монациту; за співвідношеннями мікроелементів і віком виокремлено тип, синпетрогенний до формування метасоматитів. Результати геохімічної типізації підтверджено геохімічним моделюванням мікроелементного складу монациту, генетично пов'язаного з магматогенно-гідротермальною системою Коростенського плутону. З'ясовано, що, принаймні, у цьому випадку кореляції візуально спостережених ознак з результатами геохімічної типізації зерен практично нема.

Ключові слова: монацит, геохімія, геохімічне моделювання, метасоматитні породи, магматогенно-гідротермальна система, Суцано-Пержанська зона, Коростенський плутон.

Індикаторні властивості акцесорних мінералів, передусім, найбільше поширених (наскрізних), успішно використовують у геології для вирішення важливих генетичних і розшукових завдань – визначення етапів і стадій, оцінки умов мінерало- та рудоутворення; з'ясування формаційної належності магматичних комплексів та оцінки їхньої потенційної рудоносності; розчленування асоціацій первинно гетерогенних метаморфічних порід тощо. Очевидно, що надійність результатів зумовлена коректністю вибору найінформативніших індикаторних ознак акцесорних мінералів.

Одним із таких мінералів, для якого характерні стійкість у доволі широкому діапазоні фізико-хімічних умов та чутлива реакція на їхню зміну з утворенням нових генерацій, є монацит. Крім того, він має широкі межі ізоморфного входження різноманітних елементів-домішок та досить міцну кристалічну структуру, здатну до консервації первинного мікроелементного складу. Перелічені особливості дають змогу розглядати монацит в одному ряду з цирконом, апатитом та іншими мінералами, індикаторні властивості яких здавна широко використовують у геології [3, 19, 21, 26 та ін.].

Найголовнішою і традиційною галуззю застосування монациту є, звичайно, ізотопне датування геологічних утворень, у тому числі в “хімічному” варіанті (“chemical age”, “total lead” age dating) [2, 7, 16–18, 23–25 та ін.]. Проте з кожним роком зростає кількість публікацій щодо використання типохімічних (співвідношення рідкісноземельних елементів [9–11, 22] та ін.), морфологічних [6, 9, 11] та деяких фізичних (колір, прозорість) [6, 9, 11] особливостей монациту для петрофондових реконструкцій і з'ясування форма-

ційної належності порід [7 та ін.], джерела рудної речовини та стадійності процесу мінералоутворення [3, 4, 6, 11, 14], фізико-хімічних умов петрогенезу [10, 20, 22].

Інформативність перелічених ознак досліджена ще недостатньо, а їхнє порівняльне зіставлення за ефективністю досі не виконано. Наприклад, якщо для циркону розробили [21 та ін.] та досить успішно використовують на практиці методику еволюційного кристаломорфологічного аналізу, то для монациту подібних розробок нема, зокрема, не з'ясовано їхньої доцільності. Саме на вирішення цієї проблеми й спрямована ця праця.

Наша мета – з'ясування ступеня інформативності геохімічних, морфологічних та деяких фізичних ознак, які легко фіксують візуально і часто використовують у разі масових рутинних досліджень.

Об'єктом дослідження слугував великий блок даних щодо мікроелементного складу, морфології та кольору зерен монациту, вилучених з різноманітних метасоматитів Суццано-Пержанської зони (СПЗ) та гранітоїдів Коростенського плутону Українського щита, з якими вони просторово асоціюють та генетично пов'язані [3, 4]. У цьому випадку вирішували такі завдання, як типізація зерен монациту за геохімічними й морфологічними ознаками, а також за забарвленням, геохімічне моделювання мікроелементного складу монациту з метасоматитів, спрямоване на підтвердження результатів проведеної геохімічної типізації, з'ясування ступеня інформативності геохімічних, морфологічних та фізичних ознак.

Застосовано комплекс методів і методик одержання первинних мінералогічних та мінерало-геохімічних даних, зокрема: 1) методики підготовки та вивчення репрезентативних мінерало-геохімічних проб, які завдяки застосуванню магнітогідростатичної сепарації та сучасних інструментальних діагностичних засобів (електронно-зондовий мікроаналіз, рентгенофлуоресцентний (XRF) і рентгеноструктурний (XRD) аналізи) забезпечили надійну діагностику фаз, мінімальні втрати монациту в ході виділення мономінеральних фракцій, відбір репрезентативних вибірок його зерен та мінімізацію зараження їх домішками (Br, Tl), що заважають елементному аналізу. Морфологію та колір зерен досліджували стандартними методами оптичної мікроскопії; 2) методи дослідження елементного складу монациту. Кількісне визначення концентрацій головних індикаторних елементів-домішок (Y, Sr, U, Th, Pb, LREE) у конкретних зернах монациту ($n = 602$) проводили за допомогою спеціалізованого варіанта енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного методу [7, 8] (milliprobe/single grain X-ray fluorescence analysis: XRF-MP/SG), який також дав змогу інструментально визначити масу кожного з проаналізованих зерен.

Геохімічна типізація монациту. Монацит трапляється у складі метасоматично змінених порід СПЗ у незначній кількості й розподілений украй нерівномірно – у більшості різновидів (пержанські граніти зі зливним кварцом, кварц-польовошпатові метасоматити, альбітити, сидерофіліт-польовошпатові метасоматити) його фактично нема, у значущих концентраціях зафіксований лише в пержанських гранітах, пержанських гранітах з накладеними змінами, а також у сидерофілітових метасоматитах (72, 137 та 920 частин на мільйон, відповідно).

Склад монациту з пержанських гранітів без накладених змін розглянуто в координатах Y–U; Y–Th; U–Y; U–Th; Ce/Ce*–Y та Ce/Ce*–La/Nd, де Ce та Ce* – модальна і нор-

мативна концентрації елемента, відповідно¹. Його склад цілком відповідає складу монациту з гранітоїдів Коростенського плутону [4]. Монацит, вилучений із пержанських гранітів з накладеними змінами, утворює в тих же координатах (крім координат U–Y, де поля збігаються) два дискретні композиційні поля (рис. 1, а, б), які суттєво відмінні одне від одного й від розглянутого вище. Така розбіжність у складі дає підставу для виділення трьох окремих геохімічних типів мінералу.

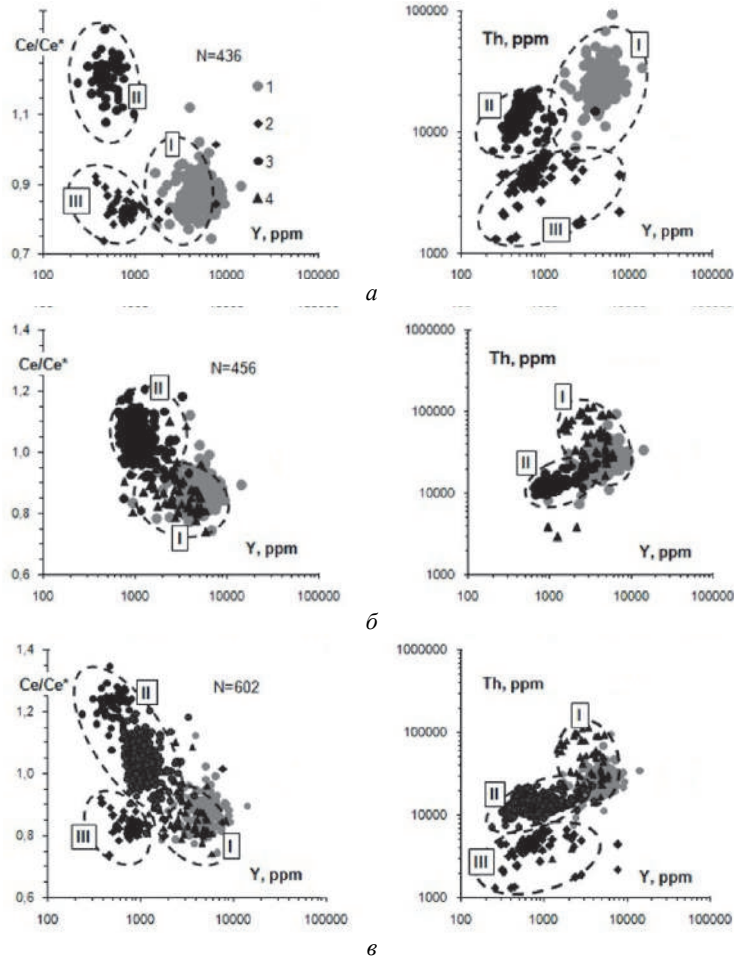


Рис. 1. Геохімічна типізація монациту з метасоматитів СПЗ у координатах Y–Ce/Ce* та Y–Th: а – пержанські граніти з накладеними змінами; б – сидерофілітові метасоматити; в – повна вибірка всіх вивчених зерен монациту; монацит: 1 – із гранітоїдів Коростенського плутону; 2 – третього геохімічного типу; 3 – другого геохімічного типу; 4 – першого геохімічного типу. Штриховою лінією обмежено композиційні поля виділених геохімічних типів. Тут і нижче N – кількість аналізів.

¹ $Ce^* = Ce^{Ch}(2La_N + Nd_N)/3$, де La_N і Nd_N – хондрит-нормалізовані концентрації La та Nd; Ce^{Ch} – концентрація Ce у хондриті [16].

Ізохронне датування виділених геохімічних типів монациту методом “загального свинцю”, виконане з урахуванням гістограм розподілу позернових визначень оцінного віку [4], засвідчило, що виділені геохімічні типи зерен мінералу мають і різний вік утворення: перший тип – $1\,850 \pm 80$, другий – $1\,675 \pm 20$, третій – $1\,540 \pm 20$ млн років (рис. 2).

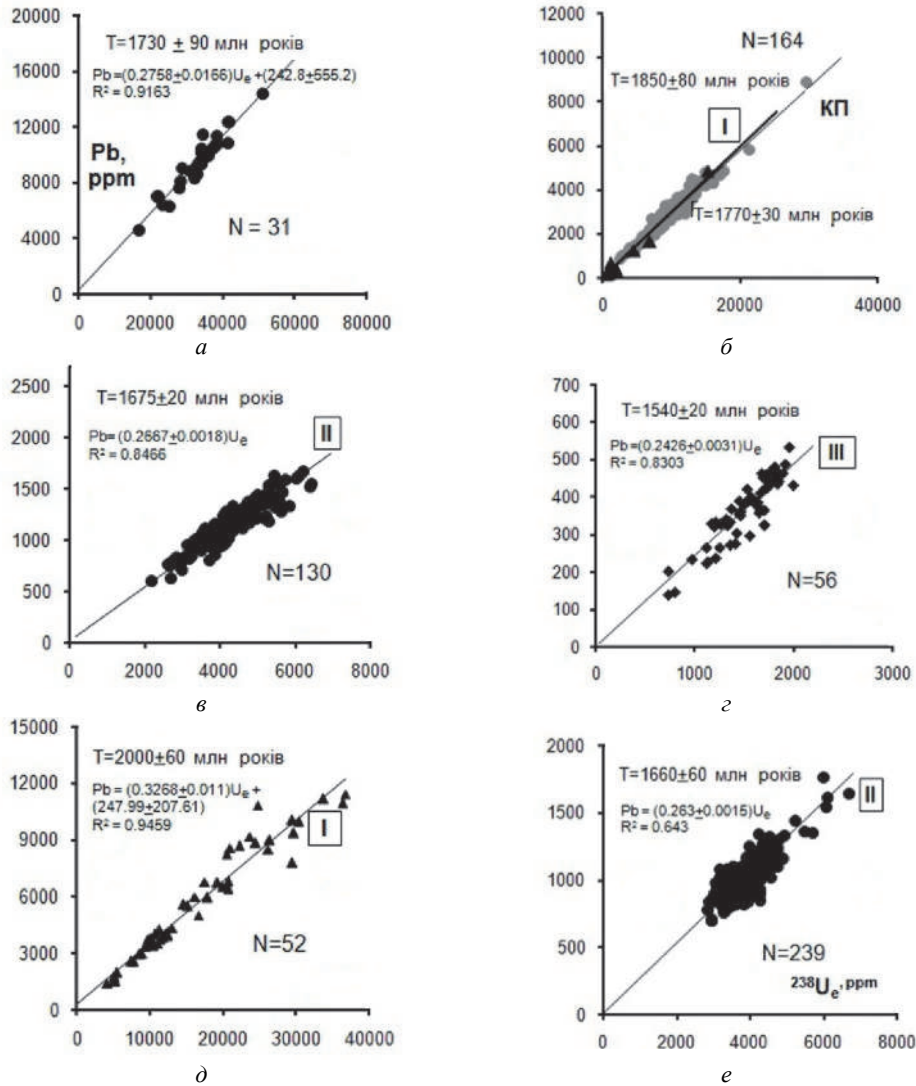


Рис. 2. Залежність між умістом $^{238}\text{U}_e$ та Pb для зерен монациту:

a – стандарт Канадської геологічної служби; *б* – із гранітоїдів Коростенського плутону (КП) і пержанських гранітів без накладених змін (перший геохімічний тип); *в*, *г* – із пержанських гранітів з накладеними змінами (*в* – другий, *г* – третій геохімічний тип); *д*, *е* – із сидерофілітових метасоматитів (*д* – перший, *е* – другий геохімічний тип). Вік монациту одержано методом “загального свинцю” [1] (наведено вік, одержаний за побудованими ізохронами). Умовні позначення ті ж, що й на рис. 1.

Коректність проведеного датування підтверджена відповідністю оцінки, одержаної для монациту з гранітоїдів Коростенського плутону ($1\,770 \pm 30$ млн років) (див. рис. 2, б), даним ізотопного датування [3] ($1\,770 \pm 15$ млн років, U-Pb метод за цирконом). Крім того, його надійність підтверджено результатами контрольного дослідження стандарту (монацит) Канадської геологічної служби (див. рис. 2, а), виконаного тим же методом (паспортні дані ізотопного датування стандарту – $1\,766 \pm 1,2$, одержана оцінка – $1\,730 \pm 90$ млн років).

Отже, зерна першого геохімічного типу, найімовірніше, є реліктовими, оскільки їхній вік і склад загалом збігаються зі складом та віком монациту з гранітоїдів Коростенського плутону, другого – синхронні за віком з утворенням метасоматитів СПЗ, третього – пов'язані, вірогідно, з процесами пізнішої гідротермальної переробки пержанських гранітів, що підтверджене наявністю суто гідротермальних низькотемпературних мінералів у складі відповідних порід.

Зерна монациту, вилучені з сидерофілітових метасоматитів, за складом мікроелементів у всіх розглянутих координатах чітко поділяються на дві групи (див. рис. 1, д, е), які відповідають виділенню вище першому і другому геохімічним типам (див. рис. 1, б, в). Датування методом “загального свинцю” засвідчило, що зерна першого типу ($2\,000 \pm 60$ млн років) є реліктовими (див. рис. 2, д), оскільки їхній вік збігається з віком порід [5], що оточують СПЗ (житомирський комплекс, тетерівська серія) та містять монацит, а подібність їхнього мікроелементного складу до складу монациту з коростенських гранітоїдів зумовлена, можливо, подібністю матричної композиції порід. Оцінка віку зерен другого типу (див. рис. 2, е) загалом збігається з віком утворення метасоматитів за даними ізотопного датування ($1\,760 \pm 5$ млн років [3]) і становить $1\,660 \pm 60$ млн років.

З огляду на це можна вважати, що виділені геохімічні типи [4] монациту відповідають різним етапам мінералоутворення. Перший геохімічний тип об'єднує реліктові зерна, причому серед них, імовірно, наявні як індивіди з гранітоїдів коростенського комплексу, так і зерна з давніших геологічних утворень, що свідчить про різноманітність субстрату для утворення метасоматитів; другий тип відповідає провідній стадії формування метасоматитів, третій – етапам активізації зони.

Узагальнена типізація всіх досліджених зерен монациту в координатах Th–Y та Ce/Ce*–Y показана на рис. 1, д, е.

Геохімічне моделювання. Вихідні дані для моделювання складу рудоносних гідротермально-метасоматичних утворень надала геохімічна модель формування гранітоїдної серії Коростенського плутону [13–15], у якій за основний механізм магматичної еволюції прийнято фракційну кристалізацію гранітоїдного розплаву в глибинній магматичній камері. Використано також дані про розподіл петрогенних і мікроелементів у серії гранітоїдів плутону, експериментальні дані щодо розчинності апатиту, циркону й монациту, а також H_2O у розплавах [19, 20, 26], температурну залежність [12] розподілу Y між парагенними апатитом і цирконом.

У ході моделювання оцінено ефективні комбіновані коефіцієнти розподілу кристалізація/розплав для більшості мікроелементів, температурний та флюїдний (H_2O) режими магматичної еволюції, умови відокремлення магматогенного флюїду, значення коефіцієнта розподілу флюїд/розплав для мікроелементів ($K_i^{F/L} = C_i^F/C_i^L$, де C_i^F і C_i^L – концентрація i -елемента у флюїді й розплаві, відповідно) [15]. Обчислено повний склад модельного флюїду, а також модельні концентрації мікроелементів у продуктах функціонування магматогенно-гідротермальної системи плутону (метасоматитах і акцесорних

мінералах [15]). Зіставлення модельного й модального складу монациту (рис. 3) дало позитивний результат – до модельного поля потрапили лише зерна його другого геохімічного типу, які вважають синпетрогенними метасоматитам СПЗ. Це свідчить про коректність та ефективність запропонованої процедури геохімічної типізації зерен монациту.

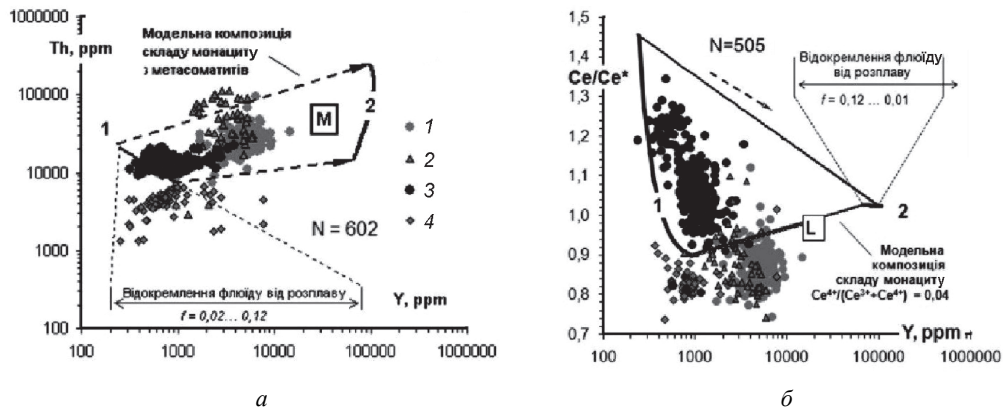


Рис. 3. Зіставлення модального складу дослідженого монациту з обчисленим складом мінералу (як продукту функціонування модельної магматогенно-гідротермальної системи Коростенського плутону) у координатах Y–Th (а) та Y–[Ce/Ce*] (б).

Монацит: 1 – із гранітоїдів Коростенського плутону; 2 – першого геохімічного типу, 3 – другого, 4 – третього; лінія 1 – зміна модельного складу мінералу з високотемпературних метасоматитів, лінія 2 – з низькотемпературних (відокремлюють модельне поле складу монациту, який генетично пов'язаний з магматичною системою Коростенського плутону і є синпетрогенним з СПЗ); стрілка – напрям зниження температури формування метасоматитів; f – частка залишкового розплаву в магматичному осередку.

Типізація зерен монациту за формою, кольором і прозорістю. Спроба кореляції візуально спостережених морфологічних ознак зерен із результатами їхньої геохімічної типізації у цьому випадку, на жаль, не дала бажаних результатів (рис. 4). Зерна монациту всіх геохімічних типів містять сліди розчинення і фактично зовсім не мають граней. Крім того, унаслідок стандартних дезінтеграційних процедур та крихкості мінералу від 40 до 90 % зерен у досліджених вибірках – це гострокутні уламки. Тому, умовно приймаючи, що нечисленні непорушені зерна статистично репрезентативні щодо всієї популяції зерен у пробах, одержані дані можна узагальнити у вигляді лише декількох основних висновків: 1) серед зерен монациту, вилучених із гранітоїдів коростенського комплексу (див. рис. 4, а), та вибірки монациту другого геохімічного типу (див. рис. 4, б) переважають зерна ізометричного обрису (співвідношення ізометричних і сплюснених зерен приблизно 5:1 і 3:1, відповідно); 2) реліктові зерна монациту (перший тип) представлені морфологічно гетерогенною сумішшю (див. рис. 4, в), що збігається з висновками геохімічної типізації та результатами датування щодо ймовірної різноманітності субстрату метасоматитів; 3) серед зерен монациту третього геохімічного типу (див. рис. 4, ж) зберегли свої обриси лише 9 %, характерними є винятково сплюснені зерна. Щодо забарвлення, то в усіх вибірках наявна приблизно однакова кількість яскраво-жовтих і майже безбарвних з лимонно-жовтим відтінком зерен (див. рис. 4, б, з, е, з).

Отже, розроблені критерії геохімічної типізації монациту допомогли визначити геохімічні типи мінералу, які відображають поліетапність формування метасоматитів СПЗ (див. рис. 1). Виокремлений другий геохімічний тип монациту за співвідношеннями всіх досліджених елементів-домішок та одержаними віковими оцінками треба вважати синпетрогенним щодо метасоматитів СПЗ, тобто таким, що відповідає головному етапу їхнього формування.

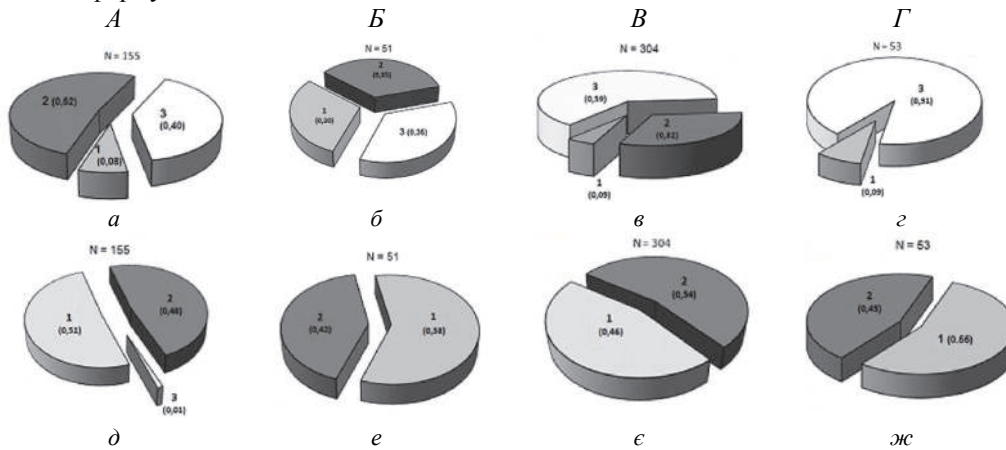


Рис. 4. Зіставлення зерен монациту із гранітоїдів Коростенського плутону (А), першого (Б), другого (В) і третього (Г) геохімічних типів за особливостями морфології (а–г) та забарвлення (д–ж). Цифри на діаграмах а–г: 1 – сплюснені зерна, 2 – ізометричні, 3 – гострокутні; на діаграмах д–ж: 1 – яскраво-жовті, 2 – майже безбарвні, злегка лимонно-жовті, 3 – рожеві. У дужках – співвідношення з урахуванням інструментально визначеної маси зерен.

Результати геохімічної типізації зерен монациту, насамперед, виділення їхнього другого геохімічного типу, який абсолютно переважає у складі досліджених порід та за часом відповідає головному етапу формування метасоматитів СПЗ, дали змогу залучити до оцінки інформативності запропонованих геохімічних ознак процедуру геохімічного моделювання мікроелементного складу монациту, який генетично пов'язаний з магматогенно-гідротермальною системою Коростенського плутону. Позитивні результати зіставлення модельного й модального складу монациту (див. рис. 3) підтверджують результати геохімічної типізації та конкретизують генетичний зміст виділених за геохімічними ознаками типів мінералу.

Спроба кореляції результатів морфологічної та геохімічної типізації зерен ускладнена їхньою поганою збереженістю в ході підготовки штучних шліхів (що неминуче). Однак морфологічна типізація може бути обмежено застосована на підготовчих стадіях досліджень, оскільки на статистичному рівні кореляція простежується (див. рис. 4).

Результати типізації монациту за кольором загалом свідчать про недоцільність типізації зерен за цією ознакою під час дослідження метасоматитів (принаймні подібних на досліджені), хоча це питання потребує додаткового вивчення.

Отже, уважаємо, що в ході дослідження метасоматично змінених порід обов'язковим є позернове вивчення елементного складу великих за об'ємом статистичних вибірок монациту та інших наскрізних акцесорних мінералів. У цьому випадку як додатковий засіб можна застосувати типізацію за візуально спостереженими ознаками (передусім

морфологією), які є менш трудомісткими, ніж вивчення домішкового складу, та можуть бути використані в разі масових досліджень. Подібні дослідження доцільно провести для метасоматитів різних типів, що дасть змогу розробити критерії зональності, визначити етапи формування та умови утворення метасоматитів, а також додатково з'ясувати питання про ступінь інформативності деяких ознак зерен, що спостерігають візуально.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Андреев А. В. Современные возможности метода общего свинца в радиохронологических исследованиях / А. В. Андреев // Геол. журн. – 1992. – № 6 – С. 125–130.
2. Вотьяков С. Л. Кристаллохимия и физика радиационно-термических эффектов в ряде U-Th-содержащих минералов как основа для их химического микронзондового датирования / С. Л. Вотьяков, В. В. Хиллер, Ю. В. Щапова. – Екатеринбург : Институт геологии и геохимии УрО РАН, 2011. – 336 с.
3. Геохронологія раннього докембрію Українського щита. Протерозой / М. П. Щербак, Г. В. Артеменко, І. М. Лісна [та ін.]. – К. : Наук. думка, 2008. – 239 с.
4. Елементи-домішки цирконів, монацитів, флюоритів з метасоматитів Сушано-Пержанської зони (північно-західна частина Українського щита) / І. І. Лазарева, С. Є. Шнюков, О. В. Андреев, В. Р. Морозенко // Геохімія та рудоутворення. – 2006. – Вип. 24. – С. 95–102.
5. Зинченко О. В. Распространенность и парагенетические ассоциации акцессорных минералов в породах Северо-Западной части Украинского щита / О. В. Зинченко, В. Т. Латыш, Р. Н. Щербина // Минерал. сб. – 1986. – № 40, вып. 1. – С. 54–61.
6. Ковальчук Н. С. Морфология и особенности химического состава монацита в карбонатитах Косьюского массива (Средний Тиман) / Н. С. Ковальчук, Т. Г. Шумилова, И. В. Козырева // Изв. Коми НЦ УрО РАН. – 2011. – Вып. 1 (5). – С. 49–53.
7. К проблеме источника неопротерозой-палеозойских монацитов в осадочных образованиях Украины / А. А. Андреев, А. В. Андреев, Л. М. Степанюк [и др.] // 36. наук. праць ІГН НАНУ. – 2010. – Вип. 3. – С. 232–238.
8. Рентгено-флуоресцентный анализ микроколичеств вещества в геохимии акцессорных минералов: исследовательские возможности в сопоставлении с локальными аналитическими методами / С. Е. Шнюков, А. В. Андреев, Е. А. Белоусова, С. П. Савенок // Минерал. журн. – 2002. – № 1. – С. 80–95.
9. Репина С. А. Распределение редкоземельных элементов в кристаллах монацита из концентратов ОГУ “Уралмонацит” / С. А. Репина // Урал. минерал. сб. – 2009. – № 16. – С. 100–112.
10. Современные возможности использования монацита как индикатора физико-химических особенностей петрогенеза / Г. Р. Колонин, М. Н. Кандинов, Ю. П. Колмогоров [и др.] // Геохимия, петрология, минералогия и генезис щелочных пород : Всерос. совещ. : материалы. – Миасс, 2006. – С. 105–108.
11. Чепижко А. В. Значение акцессорного монацита в определении характера петрогенеза гранитов кировоградского типа Украинского щита / А. В. Чепижко, В. Н. Кадурин, Л. Н. Шатохина // Вестн. ОНУ. Геология. – 2009. – Т. 14, вып. 16. – С. 258–266.
12. Шнюков С. Е. Распределение иттрия в апатит-цирконовых парагенезисах: зависимость от температуры и возможность ее использования в геохимическом моделиро-

- вани магматических процессов / С. Е. Шнюков // Кристаллогенез и минералогия : междунар. конф. : материалы. – СПб., 2001. – С. 352.
13. Шнюков С. Е. Геохимические модели эволюции магматических систем и земной коры: потенциальный источник петрофизической и рудогенетической информации / С. Е. Шнюков // Геофиз. журн. – 2002. – Т. 24, № 6. – С. 201–219.
 14. Шнюков С. Є. Наскрізні акцесорні мінерали в геохімічному моделюванні магматичних процесів / С. Є. Шнюков // Зб. наук. праць УкрДГРІ. – 2001. – № 1–2. – С. 41–53.
 15. Шнюков С. Є. Модельна оцінка мікроелементного складу акцесорних мінералів метасоматитів, пов'язаних з магматичними комплексами / С. Є. Шнюков, І. І. Лазарева // Зб. наук. праць УкрДГРІ. – 2004. – № 2. – С. 116–122.
 16. Anders E. Abundances of the elements: Meteoritic and solar / E. Anders and N. Grevesse // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1989. – Vol. 53. – P. 197–217.
 17. Enami M. The chemical Th-U-total Pb isochron ages of Jiaodong and Jiaonan metamorphic rocks in the Shandong Peninsula, E. China / Enami M., Suzuki K., Zhai M. // Island Arc. – 1993. – Vol. 2. – P. 104–113.
 18. Geochronology of polygenetic monazites constrained by in situ electron microprobe Th-U-total lead determination: Implications for lead behavior in monazite / A. Cocherie, O. Legendre, L. L. Peucat, A. N. Kouamelan // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1998. – Vol. 62. – P. 2475–2497.
 19. Harrison T. M. The behavior of apatite during crustal anatexis: equilibrium and kinetic considerations / T. M. Harrison, E. B. Watson // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1984. – Vol. 48, N 7. – P. 1467–1477.
 20. Montel J. M. A model for monazite/melt equilibrium and application to the generation of granitic magmas / J. M. Montel // Chem. Geol. – 1993. – Vol. 110. – P. 127–145.
 21. Pupin J. Zircon and granite petrology / J. Pupin // Contrib. Mineral. Petrol. – 1980. – Vol. 73, N 3. – P. 207–220.
 22. Pyle J. M. Four generations of accessory-phase growth in low-pressure migmatites from SW New Hampshire / J. M. Pyle, F. S. Spear // Amer. Mineral. – 2003. – Vol. 88. – P. 338–351.
 23. Resolving Cambrian, Carboniferous, Permian and Alpine monazite generations in the polymetamorphic basement of eastern Crete (Greece) by means of the electron microprobe / F. Finger, E. Krenn, G. Riegler [et al.] // Terra Nova. – 2002. – Vol. 14. – P. 233–240.
 24. Suzuki K. Precambrian provenance and Silurian metamorphism of the Tsubonosawa paragneiss in the South Kitakami terrane, Northeast Japan, revealed by the chemical Th-U-total Pb isochron ages of monazite, zircon and xenotime / K. Suzuki, M. Adachi // Geochem. Journ. – 1991. – Vol. 25. – P. 357–376.
 25. Suzuki K. Denudation history of the high T/P Ryoke metamorphic belt, southwest Japan: constraints from CHIME monazite ages of gneisses and granitoids / K. Suzuki, M. Adachi // J. Metamorp. Geol. – 1998. – Vol. 16. – P. 23–37.
 26. Watson E. B. Zircon saturation revisited: temperature and composition effects in a variety of crustal magma types / E. B. Watson, T. M. Harrison // Earth and Planet. Sci. Lett. – 1983. – Vol. 64. – P. 295–304.

*Стаття: надійшла до редакції 20.07.2015
прийнята до друку 23.10.2015*

INFORMATION CONTENT OF TYPIFICATION OF MONAZITE FROM METASOMATIC ROCKS BY SOME PHYSICAL, MORPHOLOGICAL AND GEOCHEMICAL PROPERTIES

I. Lazareva

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

We investigated monazite from various metasomatic rocks of Sushchano-Perzhanska zone and granitoids of Korostenskyi pluton with which they are spatially associated and genetically linked (North-Western part of the Ukrainian Shield). We studied the geochemical characteristics of monazite, its morphology and colour.

Monazite is present in small quantities in metasomatically altered rocks, and is distributed very unevenly – in most rocks varieties (Perzhanski granites with glassed silica, quartz-feldspar metasomatites, albitites, siderophyllite-feldspar metasomatites) it is actually no; in significant concentrations, it is available only in Perzhanski granites (72 ppm), altered Perzhanski granites (137) and siderophyllite metasomatites (920 ppm).

We have identified three geochemical types of monazite. Grains of the first geochemical type, most likely, are relict, because their age and composition coincide with the age and composition of monazite from Korostenski granitoids. The grains of the second type are synchronous in age with the formation of metasomatic rocks, and the grains of the third type probably relate to the processes of later hydrothermal alteration of Perzhanski granites, which is confirmed by the presence of low-temperature hydrothermal minerals in the respective rocks composition.

We performed geochemical modelling of the composition of ore-bearing hydrothermal-metasomatic rocks using the geochemical model of the formation of the Korostenskyi pluton granitoid series.

The criteria of monazite geochemical typification have been developed. Defined geochemical types of the mineral reflect the lot of stages of the metasomatic rocks formation in the region. The second geochemical type of monazite corresponds to the main stage of the Sushchano-Perzhanski metasomatic rocks formation, which is defined by the ratio of all studied trace elements and by the obtained values of absolute age.

The results of typification of monazite in colour indicate that it is impractical to typify the monazite grains on this basis during the study of metasomatic rocks (at least such that we studied), although this question requires further study.

Key words: monazite, geochemistry, geochemical modelling, metasomatic rocks, magmatic-hydrothermal system, Sushchano-Perzhanska zone, Korostenskyi pluton.

УДК 549.283:543.429.22(575)

ЭПР-ХАРАКТЕРИСТИКИ КВАРЦА ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МУРУНТАУ (УЗБЕКИСТАН)

Л. Дерский

*Институт геохимии, минералогии и рудообразования имени Н. П. Семеновко НАНУ,
просп. акад. Палладина, 34, 03680 г. Киев, Украина
E-mail: cuba@igmof.gov.ua*

Методом ЭПР изучено кварц золоторудного месторождения Мурунтау в Узбекистане. На примере этого месторождения приведено сравнительную характеристику ЭПР-центров $Al-O^-$ в золотоносном кварце. Количество и набор парамагнитных центров в кварце отражают условия его образования и геологическую историю месторождения. Количество захваченного кварцем золота зависит, в первую очередь, от степени дефектности кристаллов. Концентрация $Al-O^-$ -центров зависит и от гетеровалентного замещения $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$.

Ключевые слова: кварц, кварцевая жила, ЭПР, E_1' -центр, парамагнитный $Al-O^-$ -центр, Мурунтау, Узбекистан.

Жильный кварц распространен и присутствует во многих рудных и безрудных месторождениях. Этот минерал составляет основную массу рудных тел многих золоторудных месторождений. Для полного анализа месторождения очень важно знать особенности состава, структуру и другие физико-химические условия развития как жильного кварца, так и рудного компонента. Работы по поиску рудных и безрудных кварцевых жил и других полезных ископаемых методом ЭПР актуальны по сей день [9, 10].

Месторождение Мурунтау, одно из самых крупных на территории бывшего СССР, расположено на западе Узбекистана, в пределах Навоийской области. Эксплуатация месторождения началась в 1976 г. карьером и продолжается до сих пор. Расположено месторождение в филлитовидных сланцах и песчаниках беспанской свиты PR_3 . Верхние уровни месторождения сложены карбонатными породами девонского возраста и могут быть экраном для золотого оруденения. По данным бурения сверхглубокой скважины оруденение прослеживается на глубину 4–5 км. Золоторудное месторождение Мурунтау хорошо описано в литературе [2]. На рис. 1 представлена схема размещения золотого оруденения месторождения. На нём широко распространены раннерудные флогопит-калишпат-кварцевые метасоматиты, которые составляют 80 %. Всё остальное – это альбит-(хлорит)-кварцевые эйситы, серицит-карбонат-пирит-кварцевые березиты и аргиллизиты. Большая часть промышленного оруденения сосредоточена в зоне флогопит-калишпат-кварцевых метасоматитов. Главной продуктивной ассоциацией месторождения является золото-шеелит-кварцевая. Соответственно, в контуре метасоматитов совмещены геохимические поля золота ($\ll 0,1$ г/т) и вольфрама ($> 0,003$ %), обнаружено также аномальное поле U, Th, K.

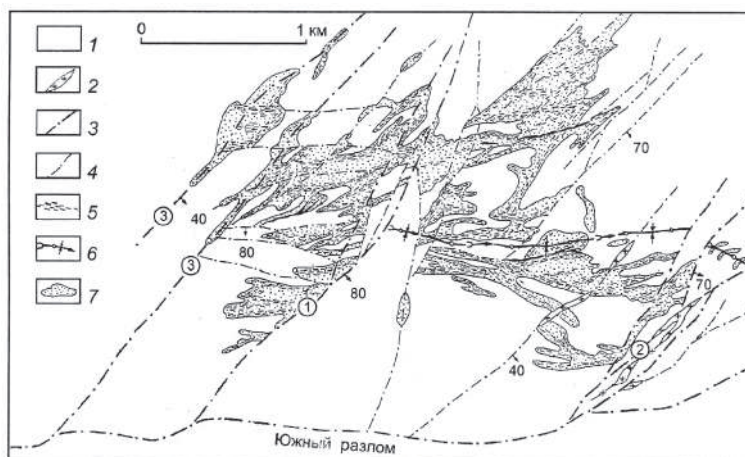


Рис. 1. Схема размещения золотого оруденения месторождения Мурунтау:

1 – песчанико-сланцевые, в отдельных пачках – углеродсодержащие породы палеозоя; 2 – дорудные дайки гранодиорит-порфиров, сиенито-диоритовых и диоритовых порфиров верхнего палеозоя; 3 – рудоконтролирующие разломы и зоны расщепления (цифры в кружках: 1 – Северо-Восточный, 2 – Восточный, 3 – Западный); 4 – прочие разрывные нарушения; 5 – основные рудовмещающие зоны расщепления; 6 – килевая зона пологой синклинали и направление ее погружения; 7 – тела прожилково-вкрапленных руд золота.

Наибольшее количество золота (> 10 г/т) приурочено к стержневым кварцевым жилам, которые имеют линзовидное строение и протяженность до 250 м при средней 100–120 м. Мощность жил колеблется в пределах первых метров. Они входят в состав кварцево-жильной зоны. Продуктивный золото-шеелит-кварцевый комплекс наиболее распространён в центральной части месторождения. Время формирования продуктивного этапа рудоотложения — 286:12 млн лет.

Основные продуктивные минеральные ассоциации развиты в крупнообъемных телах со штокверковым и метасоматическим оруденением и в крутопадающих стержневых жилах, отличающихся повышенным содержанием золота. Бедную золоторудную минерализацию выявлено в пологих кварцевых жилах. Их локальную повышенную золотосодержательность связывают с наложением продуктивных ассоциаций [2]. Руды месторождения Мурунтау сформированы стандартным рядом парагенезисов: Au–W, Au–As, Au–Te, Au–Ag, Au–Sb, Au–Hg. Новые микроминералогические исследования золотых руд дали возможность установить, что золото и серебро тесно связаны с Te, Bi, As, Se, Sb, W и Mo. Содержание Te и Se в богатых рудах (Au – более 2 частей на миллион) составляет в среднем 29,6 и 34,2 частей на миллион и сопоставимо с концентрацией этих элементов в эпitherмальных золотосеребряных месторождениях [2].

Для исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) использовано коллекцию кварца месторождения Мурунтау, который приурочен к стержневым кварцевым жилам. Коллекция состояла из двух кварцевых жил – золотоносной и безрудной. Навески для исследования готовили выпиливанием визуальными участками кварца с дальнейшим их дроблением и проверкой частоты отбора. Золотоносная кварцевая жила сложена молочно-белым слегка трещиноватым кварцем с видимыми вкраплениями самородного золота. Образцы такого кварца (19 штук) принадлежат к

первой группе. Вторая группа состояла из 12 образцов белого кварца, который содержит включения вмещающих пород и редкие вкрапления пирита и арсенопирита, золота в нём нет.

Коллекцию исследовали на стандартном ЭПР-спектрометре РЭ-1306 в трехсантиметровом диапазоне с рабочей частотой 9,4 ГГц. ЭПР-изучение кварца проводили в стандартном режиме записи E_1' -центров ($P = 0,2$ мВт, $f_m = 100$ кГц, $H_m = 0,2 \cdot 10^{-4}$ Тл). Масса монофракции кварца ($-0,07$ мм) составляла 30 мг. Интенсивность сигналов ЭПР $Al-O^-$ -центров нормировали на интенсивность сигнала ЭПР от эталона. В качестве внутреннего эталона использовано примесь Mn^{2+} в кристалле MgO . Для контроля чистоты кварца использовали рентгеноструктурный анализ.

Вначале спектры ЭПР регистрировали при комнатной температуре (300 К). В образцах кварца зафиксировано парамагнитный E_1' -центр. Он относится к собственным радиационным дефектам и образовывается под действием естественного облучения в процессе роста кварца. Этот центр представляет собой вакансию кислорода в кремнекислородном тетраэдре с ионом-компенсатором, он хорошо изучен и описан в научной литературе [4].

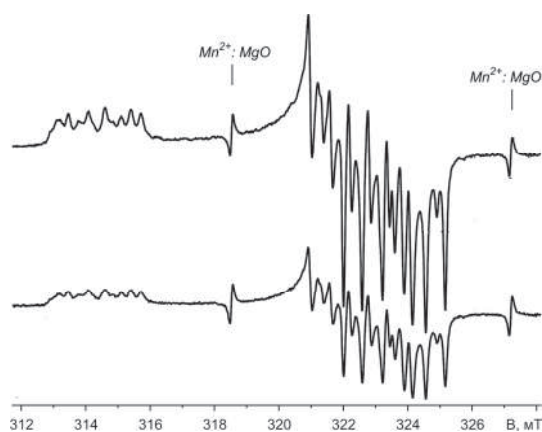
Количество парамагнитных центров в рудном и безрудном кварце различно. В образцах без золота количество E_1' -центра в условных единицах было минимальным – от 0,10 до 0,24 условной единицы. В золотосодержащем кварце оно намного больше – 0,33 до 0,40 условной единицы. То есть, кварц второй группы менее дефектен.

В некоторых образцах первой группы на спектрах ЭПР зарегистрировано ионы Mn^{2+} и Fe^{3+} , которые являются в кварце минеральными примесями. Отметим, что эти ионы можно легко удалить с помощью кислоты (H_2SO_4). Они могут быть в составе минеральных примесей породы – карбонатов, а также механических – в форме оксидов и гидроксидов железа. Рентгеноструктурный анализ образцов кварца, в которых фиксировали спектры ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} , не выявил структурных примесей или других минералов. Можно сделать вывод, что количество этих примесей очень мало на уровне чувствительности ЭПР.

Далее сигналы ЭПР в кварце регистрировали при температуре жидкого азота (77 К). Исследование количества (интенсивности) парамагнитного центра $Al-O^-$ выполняли по стандартной методике. Содержание центров определяли с помощью внутреннего эталона. В кварце примесь алюминия может быть в междоузлиях и включениях, а также в структурном положении (при изоморфном замещении ионов кремния). В работе [3] описано корреляцию между температурой образования минерала и содержанием примеси алюминия, находящейся в структурной форме. Парамагнитный $Al-O^-$ -центр связан с изоморфным замещением $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$ [11]. Многие авторы отмечают, что главные структурные примеси в кварце – это Al, Ti, Ge, Li, Na [6]. Они содержатся в различных природных разновидностях кварца, а атомный радиус Al, Ti, Ge сравним с атомным радиусом Si.

Также наличие структурных примесей в кварце связывают с изменением параметров его элементарной ячейки и с температурой полиморфного превращения [8]. Под действием природного облучения один из ионов кислорода примесного AlO_4 -тетраэдра теряет один электрон, при этом образуется парамагнитный $Al-O^-$ -центр. Параметры этого парамагнитного центра хорошо изучены.

На рис. 2 представлено спектры $Al-O^-$ -центров, наиболее характерные для изученных образцов.

Рис. 2. Вид спектра Al-O^- -центра в кварце.

Верхняя кривая – характерный спектр для образцов первой группы, нижняя – для второй.

Известно, что наличие и количество Al-O^- -центров, которые образуются при кристаллизации кварца, – это индикатор температуры среды, скорости роста, давления и состава окружающей среды [1].

Количество парамагнитного Al-O^- -центра в образцах первой группы заметно отличается в несколько раз. Вид спектра ЭПР отвечает обычному сигналу ЭПР с хорошей кристаллической структурой. На спектрах ЭПР второй группы сигналы Al-O^- -центра слабы, можно констатировать, что их концентрация очень мала. Интенсивность сигналов ЭПР Al-O^- -центра в образцах первой группы находилась в пределах от 0,60 до 0,86 условной единицы, а во второй – от 0,1 до 2,4. В некоторых образцах безрудного кварца сигнал ЭПР Al-O^- -центра отсутствует.

Экспериментальные данные о зависимости содержания Al от скорости роста природных кристаллов кварца неоднозначны [4–7, 9, 10]. Можно предположить, что во время образования Al-O^- -центра кварц захватил посторонние примеси и включения. В этот период он мог захватить как ионы золота Au^+ , так и самородное золото, после чего оно переносилось и откладывалось в виде золотоносной минерализации.

Таким образом, количество (интенсивность) парамагнитных центров в кварце – это генетическая принадлежность изучаемого кварца, его геологическая история. На примере месторождения Мурунтау с помощью ЭПР сделано попытку разбраковки рудных и безрудных жил. Для жильного кварца участков с золотоносной минерализацией характерны парамагнитные центры Al-O^- и E'_1 . Изученную зависимость можно использовать при прогнозно-оценочной разбраковке рудных тел месторождения. Зная модель центров, с помощью метода ЭПР возможно получить сведения о температурных изменениях, радиационной обстановке минерала. Измерение содержания изоморфных примесей можно использовать для экспрессной оценки качества кварца.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балицкий В. С. О влиянии температурных условий образования кварца на содержание структурной примеси алюминия / В. С. Балицкий, М. Н. Самойлович, А. И. Новожилов // Минерал. сб. – 1966. – № 20, вып. 3. – С. 430–433.

2. Золоторудное месторождение Мурунтау / [Под. ред. Т. Ш. Шаякубова]. – Ташкент, 1998. – 540 с.
3. Комов И. П. Радиационная минералогия / И. П. Комов. – М. : Энергоиздат, 1982. – 174 с.
4. Моисеев Б. М. Природные радиационные процессы в минералах / Б. М. Моисеев. – М. : Недра, 1985. – 174 с.
5. Об образовании самородного золота в кварце по данным ЭПР / И. В. Матяш, А. Б. Брик, В. И. Монахов, Л. С. Дерский // Геохимия. – 1982. – № 7. – С. 1048–1051.
6. Радиоспектроскопия кварца / И. В. Матяш, А. Б. Брик, А. П. Заяц, В. В. Мазыкин. – Киев : Наук. думка, 1987. – 168 с.
7. Солнцев В. П. Центры меди и никеля в α -кварце / В. П. Солнцев, Р. И. Машковцев, М. Я. Щербакова // Физика тв. тела. – 1974. – Т.16, № 6. – С. 1824–1829.
8. Филатов С. К. Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методика и результаты исследований / С. К. Филатов. – Л. : Недра, 1990. – 211 с.
9. ЭПР радикала CN_2 в кварце ртутных месторождений Закарпатья / И. В. Матяш, А. Б. Брик, С. А. Галий [и др.] // Геохимия. – 1983. – № 6. – С. 916–919.
10. ЭПР-характеристики кварца золоторудной минерализации железисто-кремнистых пород юга Украины / И. В. Матяш, А. Б. Брик, А. Л. Лариков [и др.] // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1989. – № 11. – С. 21–24.
11. EPR of a hydrogen/double-lithium centre in α -quartz / N. S. Lees, C. J. Walsby, J. A. S. Williams [et al.] // Phys. Chem. Minerals. – 2003. – N 30. – P. 131–141.

Стаття: надійшла до редакції 31.07.2015

прийнята до друку 23.10.2015

ЕПР-ХАРАКТЕРИСТИКИ КВАРЦУ ЗОЛОТОРУДНОГО РОДОВИЩА МУРУНТАУ (УЗБЕКИСТАН)

Л. Дерський

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

Методом ЕПР вивчено кварц золоторудного родовища Мурунтау в Узбекистані. На прикладі цього родовища наведено порівняльну характеристику ЕПР-центрів Al-O^- у золотоносному кварці. Кількість і набір парамагнітних центрів у кварці відображають умови його утворення та геологічну історію родовища. Кількість захопленого кварцом золота залежить, передусім, від ступеня дефектності кристалів. Концентрація Al-O^- -центрів залежить і від гетеровалентного заміщення $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$.

Ключові слова: кварц, кварцова жила, ЕПР, E_1' -центр, парамагнітний Al-O^- -центр, Мурунтау, Узбекистан.

EPR-CHARACTERISTICS OF QUARTZ FROM GOLD DEPOSIT MURUNTAU (UZBEKISTAN)

L. Derskyi

*M. P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NASU,
34a, Acad. Palladin Av., 03180 Kyiv-142, Ukraine
E-mail: cuba@igmof.gov.ua*

We studied quartz from gold deposit Muruntau in Uzbekistan by the method of electron paramagnetic resonance (EPR). The deposit began to exploit in 1976 by a pit and is still ongoing. The deposit is located in phyllite-like shales and sandstones of the Upper Proterozoic. Mineralization has been traced to the depth of 4–5 km.

Most industrial mineralization is in a zone of phlogopite-orthoclase-quartz metasomatites. The main productive association is gold-scheelite-quartz. Geochemical fields of gold ($\ll 0.1$ g/t) and tungsten (> 0.003 %) are combined in the circuit of metasomatites, as well as the abnormal field of U, Th and K. The highest content of gold (> 10 g/t) is confined to the rachidal quartz veins, which have a lenticular structure, the length up to 250 m (medium – 100–120 m), the capacity is a few meters.

We studied two varieties of quartz: 1) milky white fractured quartz with visible inclusions of gold (19 samples) and 2) white quartz with inclusions of host rocks, pyrite and arsenopyrite, without gold (12 samples).

First, the EPR-spectra were recorded at room temperature (300 K). Paramagnetic E_1' -centre has been fixed in the quartz samples; it belongs to its own radiation defects and is formed under the influence of natural radiation during the growth of quartz. The results showed that in the gold-bearing quartz the number of E_1' -centres is from 0.33 to 0.40 conventional unit, while in ore-free quartz it is from 0.10 to 0.24 conventional unit, i.e., the quartz of the second group is less defective.

Further, we recorded the EPR-signals at the temperature of liquid nitrogen (77 K). We studied the presence of $Al-O^-$ -paramagnetic centre in quartz. It is known that the presence and amount of $Al-O^-$ -centre in mineral is an indicator of temperature, growth rate, pressure and composition of the environment. It turned out that the intensity of the EPR-signals of the centre in the samples of the first group is in the range of 0.60–0.86 conventional unit, and the second – 0.1–2.4 conventional unit. In addition, the appearance of the EPR-spectrum in the first group samples corresponds to the usual EPR-signal with good crystal structure. We can assume that during the formation of $Al-O^-$ -centre quartz captured impurities and inclusions, in particular, he could capture as gold ions Au^+ , and native gold.

Thus, the amount (intensity) of paramagnetic centres in quartz is a genetic affiliation of the studied quartz, its geological history. We proved on the example of the Muruntau-deposit using EPR the ability to distinguish ore and non-ore quartz.

Key words: quartz, quartz vein, electron paramagnetic resonance, E_1' -centre, paramagnetic $Al-O^-$ -centre, Muruntau, Uzbekistan.

УДК 549.88:550.4 (477.8)

МІНЕРАЛЬНИЙ СКЛАД БЕНТОНІТОВИХ ГЛИН ІЛЬНИЦЬКОГО РОДОВИЩА ЗАКАРПАТТЯ

М. Братусь¹, І. Наумко¹, Ю. Белецька¹, Л. Скульська¹,
М. Любка, О. Хренов²

¹Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79060 м. Львів, Україна

E-mail: mbratus@gmail.com

²Кримське відділення УкрДГРІ,
просп. Кірова, 47/2, 95017 м. Сімферополь, Україна

За рентгенометричними і термографічними характеристиками визначено вміст монтморилоніту, каолініту й інших мінералів у бентонітових глинах покладу № 3 Ільницького родовища Закарпаття. Наведено хімічний склад монтморилоніту та відповідні кристалохімічні формули. Монтморилоніт представлений бейделіт-нонтронітовим різновидом. Виявлено взаємозв'язок між вмістом у глинах монтморилоніту і сумою обмінних катіонів. Інфрачервоні спектри монтморилоніту засвідчили наявність у його структурі йона H_2O^+ і підтвердили значний вміст заліза. За допомогою ІЧ-спектрів виявлено два типи каолініту: з добре впорядкованою структурою та зі слабо впорядкованою. Наведено результати визначення суми обмінних катіонів та їхніх співвідношень, коефіцієнта розбухання, бентонітового числа, коефіцієнта лужності. За коефіцієнтом лужності досліджені глини належать до лужноземельного ряду.

Ключові слова: бентонітові глини, монтморилоніт, каолініт, бейделіт, нонтроніт, обмінні катіони, бентонітове число, коефіцієнт розбухання, Ільницьке родовище, Закарпаття.

Глинисті мінерали завжди перебували в полі зору дослідників. З одного боку, вони є продуктами гідротермальних змін вмісних порід і супроводжують процеси рудоутворення, з іншого, – утворюючи родовища, стають цінною мінеральною сировиною.

Вивченню різних типів глин Закарпаття, зокрема бентонітових, присвячено низку праць [9, 12–15, 17]. У них наведено дані про якісний вміст тих чи інших глинистих мінералів, фізико-хімічні властивості та інші параметри цих глин. Дискусійні питання термінології, кристалохімії глинистих мінералів детально розглянуто в праці [1].

Ми ж виконали комплексне вивчення кількісного мінерального й хімічного складу, термографічних, фізико-хімічних властивостей та інших параметрів бентонітових глин покладу № 3 західної ділянки Ільницького родовища. Такі поклади наявні й на інших ділянках та приурочені до найінтенсивніше змінених вулканічних порід.

Вмісними породами Ільницького родовища є вулканіти андезитової формації: базальти, андезити, андезибазальти, андезидацити та їхні туфи [16], менше поширені кислі породи. Наявні також вулканогенно-осадкові породи ільницької світи – туфи, туфобрекчії, туфіти, глини й пісковики, які фаціалью переходять у вулканогенні утворення.

Мінеральний склад глини. Макроскопічно бентонітові глини – це буро- та ясно-зелені, ясно- й жовто-сірі утворення з добре збереженою реліктовою структурою вихідних порід. Нерідко глини пігментовані оксидами заліза у вигляді примазок, землистих скупчень, коломорфних агрегатів, що створюють буре плямисте забарвлення породи. Мікροструктура глинистих мас дрібнолускувата, пелітоморфна, інколи коломорфна, текстура заміщення петельчаста. Глиниста маса в основних породах розвинута по склу, яке заміщене монтморилонітом, каолінітом, рідше – іншими мінералами.

Монтморилоніт замістив, головню, темноколірні мінерали, основні плагіоклази і скло. Простежуються пелітоморфні тонко- і дрібнолускуваті, волокнисті й коломорфні агрегати з мінливим забарвленням. Переважають жовті, жовто-зелені й коричневі різновиди, рідше трапляються безбарвні. Забарвлені різновиди монтморилоніту мають вищі показники заломлення ($n_p = 1,600$), що, мабуть, зумовлено ізоморфним входженням заліза у кристалічну ґратку монтморилоніту, безбарвні – нижчі: $n_g' = 1,520-1,555$; $n_p' = 1,500-1,535$. Каолініт замістив плагіоклази, а також є в тонкій суміші з іншими мінералами. Гідрослюда розвинута у вигляді лускуватих переважно безбарвних агрегатів по плагіоклазах, темноколірних мінералах і склу; показники її заломлення такі: $n_g' = 1,575$, $n_p' = 1,555$, $n_g' - n_p' = 0,020$. Крім заміщення глинистими мінералами породоутворювальних у вихідних породах, мономінеральні виділення глинистих мінералів наявні по тріщинах у змінених породах. Це свідчить про тривалість і багатостадійність процесу перетворення вихідних порід у глини. Багатостадійна перекристалізація приводила до повнішої переробки вмісних порід у глини і до більш диференційованого перерозподілу глинистих мінералів по розрізах свердловин, у яких є інтервали майже мономінеральних монтморилонітових і каолінітових глини.

Для визначення мінерального складу відібрано поінтервальні проби. У деяких з них наявні зерна піриту розміром 0,50–0,25 мм і менше. Їхня кількість не перевищує 1–2 %. Серед інших мінералів виявлено апатит.

Запропонований [8, 10] рентгенометричний метод визначення вмісту окремих мінералів у глинах з комп'ютерною програмою розрахунків вважають найбільш надійним і точним серед методів кількісної діагностики. Виконавці аналізів (ІГГК НАН України) його вдосконалили, а комп'ютерну програму переробили для розрахунку вмісту мінералів на сучасних ПК. Вихідна наважка 50–60 г, подрібнена до 0,005–0,001 мм, була базою для всіх наведених нижче аналізів.

Попередню діагностику мінерального складу глини проводили з подрібнених до 0,005–0,001 мм проб зніманнями звичайних, наповнених гліколем, відпалених за 600 °С і витриманих 24 год у 10 % соляній кислоті препаратів. Для аналізу кількісного вмісту мінералів пробу засипали у пробірку, заливали дистильованою водою, інтенсивно струшували й витримували у воді 40 хв. Після відстоювання у верхньому шарі (не глибше 5 см) залишалися частинки, менші від 0,005 мм. З краплями води їх наносили на предметне скло і після висихання отримували препарат для дослідження – міцно зцементований шар глини, орієнтований по (001). Дифрактограми знімали на приладі АДП-2 з Со-антикатодом і Fe-фільтром. За коефіцієнтом пропорційності для різних пар головних (001) значень диференційних піків [8, 10] обчислювали вміст мінералу в пробі.

Майже у всіх пробах головні значення базальних рефлексів (001) для монтморилоніту варіюють у межах 1,51–1,53 нм. Такі великі міжплощинні відстані зумовлені входженням подвійного шару молекул води у міжпакетні позиції [1], лише в деяких пробах (1-2, 2-4, 13-1 та ін.) вони зменшуються до 1,38–1,46 нм. Головні значення базальних

рефлексів (001) каолініту коливаються у межах 0,70–0,72 нм. Піки 0,44 нм свідчать про наявність галуазиту, а 0,358–0,359 нм – про наявність накриту чи дикіту. Головні піки, нм: для гідрослюди – 0,98, 0,49, для польового шпату – 0,318–0,324, для кристобаліту – 0,40, для кварцу – 0,332 нм (виявлено в одній пробі).

Вміст монтморилоніту за термографічними даними обчислювали за втратою води в інтервалі 105–320 і 630–830 °С, каолініту – в інтервалі 320–630 °С. Грунтувалися на тому [11], що вміст води у каолініті становить 14 %, а у монтморилоніті коливається в межах 12–26 %. Для монтморилоніту брали середнє значення H₂O = 19 %. Втрата води у пробах до 105 °С становила 1,0–2,0 мас. %, лише в кількох досягала 2,5–3,9 мас. %. Результати обчислень обома методами наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Мінеральний склад бентонітових глин покладу № 3 західної ділянки Ільницького родовища за рентгенометричними й термографічними даними, %

Номер проби*	За рентгенометричними даними					За термографічними даними		
	Монт-мори-лоніт	Као-лініт	Крис-тоба-літ	Гідро-слюда	Польові шпати	Монт-мори-лоніт	Као-лініт	Інші
1-1	42,2	57,8	–	–	–	51	40	9
1-2	90,9	6,0	3,1	–	–	68	21	11
1-3	64,0	–	4,5	31,5	–	67	26	7
2-1	59,3	27,8	3,7	9,2	–	65	28	7
2-2	56,2	34,7	9,1	–	–	45	35	20
2-3	52,0	33,1	9,1	–	–	33	30	37
2-4	98,0	–	2,0	–	–	67	13	20
2-5	100,0	–	–	–	–	79	11	10
2-6	100,0	–	–	–	–	63	15	22
1р-43	62,5	37,5	–	–	–	–	40	–
2р-40	36,5	51,8	11,7	–	–	–	34	–
2р-41	35,9	48,1	16,0	–	–	–	31	–
3р-42	35,8	42,7	21,5	–	–	–	39	–
3-1	78,0	17,5	4,5	–	–	60	21	19
3-2	70,3	24,6	5,1	–	–	55	29	16
4-1	58,8	41,2	–	–	–	55	37	8
4-2	92,1	7,9	–	–	–	68	117	15
4-3	87,0	13,0	–	–	–	69	27	4
4-4	85,6	2,5	–	–	11,9	58	18	24
10-1	67,1	31,4	1,5	–	–	52	35	13
10-2	12,5	16,9	30,0	40,6	–	37	45	18
13-1	34,0	66,0	–	–	–	21	63	16
13-2	26,0	47,0	21,0	–	6,0	38	47	15
13-3	28,0	61,0	11,0	–	–	43	44	13
14-1	79,4	20,6	–	–	–	52	26	22
16-1	89,3	10,7	–	–	–	62	26	12
16-2	77,7	22,3	–	–	–	50	33	17
16-3	75,4	19,1	–	–	5,5	55	29	16
17-1	93,0	7,0	–	–	–	45	36	19
23-1	11,7	36,2	52,1	–	–	32	54	14

Закінчення табл. 1

Номер проби	За рентгенометричними даними					За термографічними даними		
	Монт-мори-лоніт	Као-лініт	Крис-тоба-літ	Гідро-слода	Польові шпати	Монт-мори-лоніт	Као-лініт	Інші
23-2	12,5	30,7	46,3	–	10,5	47	33	20
23-3	2,4	45,6	42,7	–	9,3	29	57	14
24-1	62,1	37,9	–	–	–	44	44	12
25-1	68,1	31,9	–	–	–	75	25	–
25-2	61,3	38,7	–	–	–	57	27	6
25-3	91,7	8,3	–	–	–	84	16	–
25-4	96,5	3,5	–	–	–	83	16	1
27-3	56,3	22,9	20,7	–	–	31	64	5
26-1	–	72,4	27,6	–	–	53	29	18
28-1	18,4	22,1	28,7	30,7	–	52	36	12
28-2	33,0	16,0	23,0	–	28,0	45	22	33
СП	93,5	6,5	–	–	–	83	13	–
ПП	65,9	34,1	–	–	–	46	39	15
ВВ	19,0	67,7	13,3	–	–	34	46	20
41к	96,9	3,1	–	–	–	80	15	5
42к	94,8	5,2	–	–	–	77	14	9
43к	99,0	1,0	–	–	–	87	12	1
44к	98,2	1,8	–	–	–	76	11	13
45к	83,4	11,4	5,2	–	–	74	22	4
46к	13,0	87,0	–	–	–	15	70	15
47к	25,8	74,2	–	–	–	31	64	5
48к	34,0	55,0	11,0	–	–	43	49	8

*У номері проби перша група цифр – номер свердловини, друга – номер власне проби, проби з літерою “к” – з кар’єру.

Вміст монтморилоніту в глинах коливається від 100 до 20 %. Примітно, що в пробах з високим вмістом кристобаліту (див. проби 23-1, 23-2, 23-3 у табл. 1) переважає каолініт, а монтморилоніт становить близько 10 %. Крім кристобаліту, в окремих пробах глин є значна кількість гідрослюди й польового шпату, які знижують вміст головних мінералів глин. Пробу СП відібрано з мономінерального виділення монтморилоніту, і його високий вміст у ній підтверджено рентгенометричними даними (див. табл. 1).

Загалом кількісні співвідношення між вмістом монтморилоніту, каолініту та сумою інших мінералів за даними рентгенометричних і термографічних визначень складу бентонітових глин добре ілюструють діаграми (рис. 1).

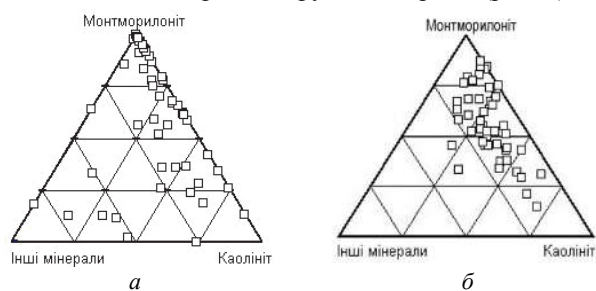


Рис. 1. Співвідношення між окремими мінералами глин покладу № 3 Ільницького родовища за рентгенометричними (а) і термографічними (б) даними.

Із діаграм, зображених на рис. 1, випливає, що співвідношення між вмістом монтморилоніту й каолініту коливається в широких межах. Вміст інших мінералів зрідка перевищує 25 %.

За рентгенометричними даними, значна кількість проб містить лише монтморилоніт і каолініт, тоді як за термографічними, – таких проб менше (див. табл. 1, рис. 1). За рентгенометричними даними, вміст монтморилоніту в кожній пробі є вищим, ніж за термографічними. Причини такої розбіжності для кожної конкретної проби можуть бути різні (наприклад, взяті для розрахунку стандартне значення вмісту води у монтморилоніті 19,0 мас. %). Отже, за результатами обох методів визначення кількісного вмісту окремих мінералів бентонітові глини покладу № 3 в переважній більшості складені з монтморилоніту й каолініту.

Термографічний аналіз вважають одним із найважливіших методів діагностики мінералів глин, оскільки він дає змогу за кривими ДТА виконати перерахунки кількісного вмісту окремих мінералів. Аналіз виконували на дериватографі марки Q-1500D (Угорщина). Умови аналізу такі: наважка – 1 000 мг; інертна речовина – Al_2O_3 ; тигель – відкритий керамічний; термopара – платина-платинородієва (П-ПР); нагрівальна піч – до 1 000 °С; чутливість ваги – 2 мг/поділлка; середовище в печі – повітря.

Найтипівші криві нагрівання проб глин, які ускладнені низкою ендотермічних ефектів (піків), показані на рис. 2. Ендотермічні ефекти в температурному інтервалі 105–320 °С властиві монтморилоніту, їх пояснюють [7, 19–21] виділенням адсорбційної й міжпакевної води (криві ДТА на рис. 2). В інтервалі 105–320 °С різкі й глибокі ендотермічні піки досягають максимуму за $T = 140–160$ °С. З ними пов'язане найінтенсивніше (криві ДТГ на рис. 2) і максимальне (криві ТГ на рис. 2) виділення води. В окремих пробах (10-2, 23-3 і 46к) з найнижчим рентгенометричним вмістом монтморилоніту ендотермічні ефекти виявилися за $T = 130$ °С (див. рис. 2), а в пробах 2-5 і 10-1 – за 170 °С. Не виключаємо, що, згідно з [19], пік за 170 °С може бути пов'язаний з наявністю у пробі аморфної відміни каолініту – алофану або галузиту (його виявлено у пробах електронною мікроскопією).

В інтервалі 630–830 °С монтморилоніт втрачає конституційну воду. Температурний максимум втрати конституційної води припадає переважно на 740–760 °С (див. рис. 2). У деяких пробах він знижується до 700 °С, а в інших підвищується до 770–780 °С. Загалом на кривих ДТА ендотермічні піки в інтервалі 630–830 °С з наведеними вище максимумами інколи ледь помітні або дуже слабкі. Масовий вміст конституційної води, яка виділяється в інтервалі 630–830 °С, не перевищує 1–2 % (див. рис. 2), що є характерною ознакою наявності монтморилоніту. Інтервал 320–630 °С відповідає виділенню конституційної води з каолініту. Реальною температурою виділення води для каолініту в досліджуваних глинах є інтервал 540–600 °С за максимуму в межах 550–580 °С.

Крім зазначених вище температурних ефектів у межах 320–630 °С, на термограмах окремих проб в інтервалі 320–560 °С ліве плече ендоефекту ускладнене додатковими невеликими екзо- й ендотермічними піками. Це, зокрема, стосується проб 26-1, 47к, ВВ (див. рис. 2). Екзоефекти у пробах 26-1 та інших за $T = 400–430$ °С, можливо, зумовлені [19] окисненням Fe^{+2} у складі залізного триоктаедричного хлориту (його зафіксовано на ІЧ-спектрах у пробі 17-1 і багатьох інших). У пробах 10-1, 13-1, 26-1 та інших екзотермічний пік у межах 430–460 °С можна пояснити руйнуванням піриту, наявність якого в пробі 26-1 підтверджена мікроскопічними дослідженнями.

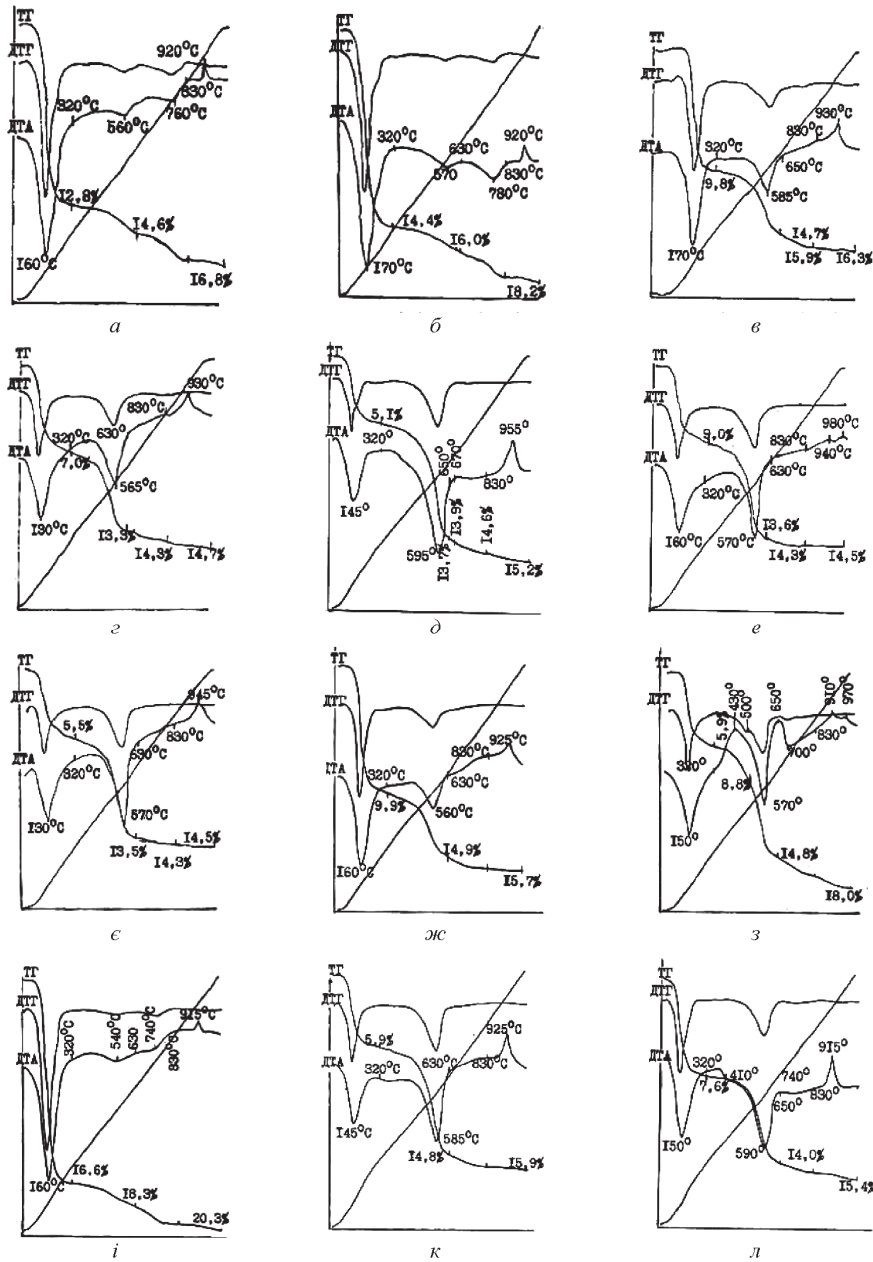


Рис. 2. Термографічні характеристики бентонітових глин покладу № 3 Ільницького родовища:

a – проба 2-4, інт. 4,0–5,0 м; *б* – проба 2-6, інт. 5,0–7,6 м; *в* – проба 10-1, інт. 5,2–7,2 м; *г* – проба 10-2, інт. 7,2–9,2 м; *д* – проба 13-1, інт. 3,8–5,8 м; *е* – проба 23-2, інт. 3,6–7,5 м; *є* – проба 23-3, інт. 7,56–9,50 м; *ж* – проба 28-1, інт. 2,26–4,00 м; *з* – проба 26-1, інт. 9,4–11,4 м; *и* – проба 43к, кар’єр, уступ 2; *к* – проба 47к, кар’єр, уступ 4; *л* – проба ВВ, кар’єр.

Що стосується ендотермічних піків в інтервалі 340–430 °С (див. проби 26-1, 47к, ВВ та інші на рис. 2), то їхня поява, очевидно, зумовлена дегідратацією гідрооксидів заліза [19, 20]. Наявні ендотермічні ефекти за 380 °С у пробі 42к і 340 °С у пробі 47к можна пояснити [19] наявністю гетиту FeO(OH). Розкид значень температури ендотермічних ефектів у перелічених пробах суттєво відрізняється, що, очевидно, зумовлено впливом різноокиснених форм заліза.

В інтервалі $T = 830\text{--}1\ 000$ °С у всіх пробах глин наявні лише екзотермічні піки різної інтенсивності, які відображають руйнування структури монтморилоніту й каолініту. Більшість піків відповідає температурі 915–930 °С. У цей інтервал потрапили майже всі проби, у яких за рентгенометричними даними переважає монтморилоніт. Виняток становлять проби 28-1, 47-к, у яких переважає каолініт. У незначній кількості проб екзотермічні ефекти виявилися за 900–910 °С, а в поодиноких (13-1, 23-2, 23-3 і 26-1) – за 935–980 °С (див. рис. 2).

У пробах 23-1, 23-2, 26-1 та інших (див. рис. 2) висока температура подвійних екзотермічних ефектів пов'язана з наявністю каолініту з досконалою кристалічною структурою, що підтвердили ІЧ-спектри цих проб.

На підставі наведеного можна констатувати, що в кожній конкретній пробі бентонітової глини температура екзотермічних ефектів, як і, напевно, ендотермічних, залежить від низки причин – співвідношення головних глинистих мінералів, їхнього хімічного складу, упорядкованості структури, домішок шарів інших глинистих мінералів та ін.

Результати термографічного аналізу підтверджують переважно бімінеральний склад глинистої складової бентонітових глин покладу № 3 Ільницького родовища.

Хімічний аналіз відіграє вирішальну роль у визначенні якісного мінерального складу породи. За хімічним складом можна судити про основну глинисту складову. Відомо [7], що молекулярне співвідношення SiO₂ і Al₂O₃ або SiO₂ і R₂O₃ становить не нижче 4 для монтморилоніту, 3 – для гідрослюди і 2 – для каолініту. Уважають [6, 7], що наявність у глині Al₂O₃ > 25 % за в. п. п. 10 % свідчить: глини містять мінерали каолінітової групи (це підтверджено, наприклад, у пробі 46-к). Вміст K₂O > 1,5 % свідчить про наявність гідрослюди, а MgO > 3,0 % – про наявність палигорськиту. Зазначені передумови щодо вмісту калію й магнію у проаналізованих нами пробах не отримали підтвердження за рентгенометричними даними.

Хімічний склад бентонітових глин надає лише їхню загальну характеристику. Проби на хімічний аналіз здавали після рентгенометричного визначення їхнього мінерального складу. Цей підхід зумовлений такими причинами. Проби глин різні за кольором. Уже ця ознака свідчить про відмінності в мінеральному й хімічному складі, оскільки в деяких пробах, крім монтморилоніту й каолініту, є кристобаліт, гідрослюда, польовий шпат. У більшості взірців тріщини покриті оксидами заліза, які не входять у структуру мінералів глини; їхня частка у складі глини візуально не перевищує 0,5 %.

Для хімічного аналізу відбирали проби з максимальним вмістом монтморилоніту й каолініту, їхнім проміжним вмістом, а також проби з підвищеним вмістом кристобаліту, гідрослюди й польового шпату. Отримані результати наведено в табл. 2.

За допомогою хімічного аналізу виявлено три різні форми сірки. Спектральним аналізом (аналітик В. Гаєвський, ІГГГК НАН України) визначено такі елементи: Li – $(1,3\text{--}3,6)\cdot 10^{-2}$, Sr – $(1,7\text{--}8,1)\cdot 10^{-2}$, Pb – $(5,3\text{--}7,0)\cdot 10^{-4}$, Zn – $(5,0\text{--}6,9)\cdot 10^{-3}$, Cd – $(3,4\text{--}3,6)\cdot 10^{-4}$, Cu – $(7,0\text{--}8,0)\cdot 10^{-4}$, Cr – $(1,2\text{--}2,0)\cdot 10^{-3}$, Co – $(6,9\text{--}9,4)\cdot 10^{-4}$, Ni – $(5,0\text{--}5,9)\cdot 10^{-4}$.

Таблиця 2

Хімічний склад бентонітових глин західної ділянки Ільницького родовища

Компо- нент	Номер проби								
	1-2	1-3	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2р-40
SiO ₂	49,76	49,50	48,20	48,33	54,84	49,85	50,08	49,71	48,37
TiO ₂	0,47	0,62	0,48	0,45	0,71	0,33	0,35	0,35	0,40
Al ₂ O ₃	14,69	19,92	19,74	21,78	19,24	18,22	17,10	17,27	20,84
Fe ₂ O ₃	7,64	6,00	7,02	6,26	4,93	5,27	6,03	7,48	7,16
FeO	0,86	0,07	0,11	0,10	0,07	0,29	0,31	0,10	0,10
MnO	0,02	0,05	0,02	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01
MgO	0,79	1,21	1,50	0,90	0,61	1,11	1,01	1,11	1,12
CaO	1,64	1,97	0,83	1,12	0,56	1,40	1,96	1,54	1,42
K ₂ O	2,05	0,38	0,11	0,06	2,62	0,29	0,24	0,35	0,08
Na ₂ O	0,20	1,09	0,11	0,20	0,55	0,06	0,18	0,22	0,12
P ₂ O ₅	0,09	0,06	0,05	0,06	0,09	–	0,03	0,17	0,08
S _{зар}	0,30	0,27	0,16	–	0,10	0,16	0,15	Н. в.*	Н. в.
SO ₃	Н. в.	Н. в.	Н. в.	0,05	Н. в.	Н. в.	Н. в.	0,05	0,15
S _{мір}	Н. в.	Н. в.	Н. в.	0,17	Н. в.	Н. в.	Н. в.	0,24	0,24
H ₂ O ⁻	12,95	11,44	13,09	11,29	9,08	16,60	16,44	15,28	11,06
H ₂ O ⁺	8,45	7,32	8,30	9,05	7,07	5,98	6,15	6,49	9,42
Сума	99,92	99,81	99,72	99,76	100,23	99,60	100,03	100,29	100,50

Компо- нент	Номер проби								
	2р-41	3-2	4-2	4-4	10-2	13-1	13-3	16,3	23-1
SiO ₂	49,80	47,40	47,20	48,93	57,08	46,11	45,63	51,05	47,27
TiO ₂	0,57	0,79	0,28	0,50	0,60	0,73	0,64	0,64	0,68
Al ₂ O ₃	17,27	19,69	18,13	19,33	20,75	27,84	24,21	18,79	24,48
Fe ₂ O ₃	5,29	5,32	5,78	7,09	5,82	6,33	5,23	6,20	6,84
FeO	0,06	0,20	0,14	0,13	0,14	0,07	0,28	0,14	0,07
MnO	0,01	0,02	0,02	0,04	0,01	0,03	0,03	0,02	0,03
MgO	0,11	1,00	1,20	1,33	0,60	0,50	0,60	1,10	1,03
CaO	0,98	1,39	1,67	1,69	0,56	0,56	1,11	1,40	0,48
K ₂ O	0,08	2,10	2,40	0,54	0,19	0,62	0,49	0,67	1,04
Na ₂ O	0,09	0,07	0,03	0,51	0,09	0,23	0,44	0,56	0,18
P ₂ O ₅	0,07	0,14	0,07	0,06	0,00	0,23	0,04	0,06	0,06
S _{зар}	0,10	0,05	0,12	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.	0,07	Н. в.
SO ₃	Н. в.	Н. в.	Н. в.	0,12	0,35	0,32	0,21	Н. в.	0,26
S _{мір}	Н. в.	Н. в.	Н. в.	0,12	0,25	0,23	0,26	Н. в.	0,27
H ₂ O ⁻	12,05	14,13	16,14	13,68	9,36	6,67	11,33	12,56	6,60
H ₂ O ⁺	8,78	7,11	6,28	6,40	9,83	9,96	9,81	6,75	10,63
Сума	100,04	99,41	99,46	100,47	99,74	100,43	100,31	100,00	100,01

*Н. в. – не визначали.

Вміст SiO₂ у пробах коливається у межах 45–50 %, проте в деяких з них (10-2, 16-3, 27-3, 42-к) він вищий від 50 %, наприклад, у пробі 10-2 становить 57 %.

З огляду на мінеральний склад (див. табл. 2) доводимо висновку, що такий високий вміст SiO₂ зумовлений низьким вмістом монтморилоніту й каолініту за високого вмісту кристобаліту (30 %) і гідрослюди (40 %).

Закінчення табл. 2

Компо- нент	Номер проби								
	25-1	25,3	27-3	28,1	42к	43к	46к	47к	48к
SiO ₂	47,82	49,09	51,11	44,43	51,53	47,66	46,04	45,43	45,78
TiO ₂	0,80	0,62	0,57	0,62	0,38	0,38	0,74	0,80	0,70
Al ₂ O ₃	19,19	19,15	16,60	19,24	17,97	14,80	31,49	27,42	23,59
Fe ₂ O ₃	6,70	4,86	6,28	10,86	4,85	10,99	4,69	9,07	10,22
FeO	0,08	0,28	0,06	0,14	0,29	0,13	0,03	0,07	0,11
MnO	0,03	0,03	0,02	0,22	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
MgO	1,61	1,61	0,80	1,59	1,68	1,61	0,10	0,39	0,70
CaO	1,40	1,40	1,39	1,94	1,54	2,11	0,41	-	0,98
K ₂ O	0,12	0,10	3,40	0,34	0,29	0,06	0,08	0,09	0,21
Na ₂ O	0,13	0,19	0,06	0,71	0,11	0,06	0,08	0,08	0,07
P ₂ O ₅	0,13	0,10	0,07	0,13	0,14	0,05	0,14	0,09	0,11
S _{зар}	0,17	Сліди	0,07	Н. в.	0,14	0,05	0,19	0,06	0,06
SO ₃	Н. в.	Н. в.	Н. в.	0,12	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.
S _{мір}	Н. в.	Н. в.	Н. в.	0,09	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.
H ₂ O ⁻	14,59	16,54	12,35	12,24	13,69	16,05	3,66	5,78	6,94
H ₂ O ⁺	7,20	5,96	6,69	7,68	6,96	6,40	12,45	11,18	10,72
Сума	99,95	99,93	99,47	100,35	99,59	100,37	100,11	100,47	100,20

У пробі 27-3 підвищений вміст SiO₂ (51,1 %), мабуть, також зумовлений наявністю 20 % кристобаліту за 56 % монтморилоніту, як і в пробі 2-3, що містить 15 % кристобаліту. У пробах, де переважає каолінит, вміст SiO₂ знижується до 45 %.

Вміст глинозему коливається від 14 до 27 %, зокрема 14 % Al₂O₃ містять проби 1-2 і 43-к. Вміст монтморилоніту в них, згідно з даними рентгенометричного аналізу, становить 90 і 99 %, відповідно. Найвищий вміст глинозему (> 20 %) наявний у пробах 2р-40, 10-2, 13-1 та інших, де головним мінералом є каолінит (див. табл. 2).

Спільною рисою хімічного складу всіх проаналізованих проб глин є високий сумарний вміст Al₂O₃+Fe₂O₃ – 21–25 %, а у пробах 13-1, 13-3, 23-1 та інших – понад 30 %. Вміст окисного заліза варіює від 5 до 10 %. Найвищий його вміст виявлено, зокрема, у пробах 43-к, 47-к, 48-к (див. табл. 2), де, очевидно, воно входить у структуру монтморилоніту й каолініту. Вміст магнію й кальцію не перевищує 1,5 %, що підтверджено практичною відсутністю магнієвого різновиду монтморилоніту – сапоніту. Якщо у складі глин нема карбонатів, то можна впевнено констатувати, що кальцій зв'язаний у структурі мінералів глин і частково входить до складу супутніх мінералів. Вміст калію й натрію низький (особливо натрію). Навіть за максимального вмісту калію 2,6 і 3,4 % (проби 2-3 і 27-3, відповідно), який мав би реалізуватися, згідно з [7], наявністю гідрослюди, ми не виявили рентгенометричним методом навіть її слідів (див. табл. 2).

Незначний вміст фосфору, вірогідно, пов'язаний з наявністю у вихідних породах апатиту.

Аналіз трьох форм сірки виконували, щоб визначити її переважну форму. Як бачимо з результатів, приблизно половина її є сульфідною, решта – сульфатною.

У проаналізованих пробах бентонітових глин сумарний вміст води – адсорбційної H₂O⁻ та конституційної H₂O⁺ – зрідка опускається нижче від 15 %. У пробах, де переважає каолінит, сумарний вміст води не перевищує 17 %. У пробі 10-2, де каолініту й монтморилоніту мало, а гідрослюда становить 40 %, сумарний вміст води досягає 19 %.

На рис. 3 відображено вміст головних оксидів у глинах покладу № 3 та інших ділянок Ільницького родовища, а також гідротермальних відмін монтморилоніту з рудних родовищ Закарпаття [2]. Інтервали коливання вмісту окремих оксидів у глинах родовища достатньо вузькі й суттєво не відрізняються. Гідротермальному монтморилоніту властивий ширший діапазон вмісту Al_2O_3 і FeO , що зумовлено переважанням одного з його різновидів.

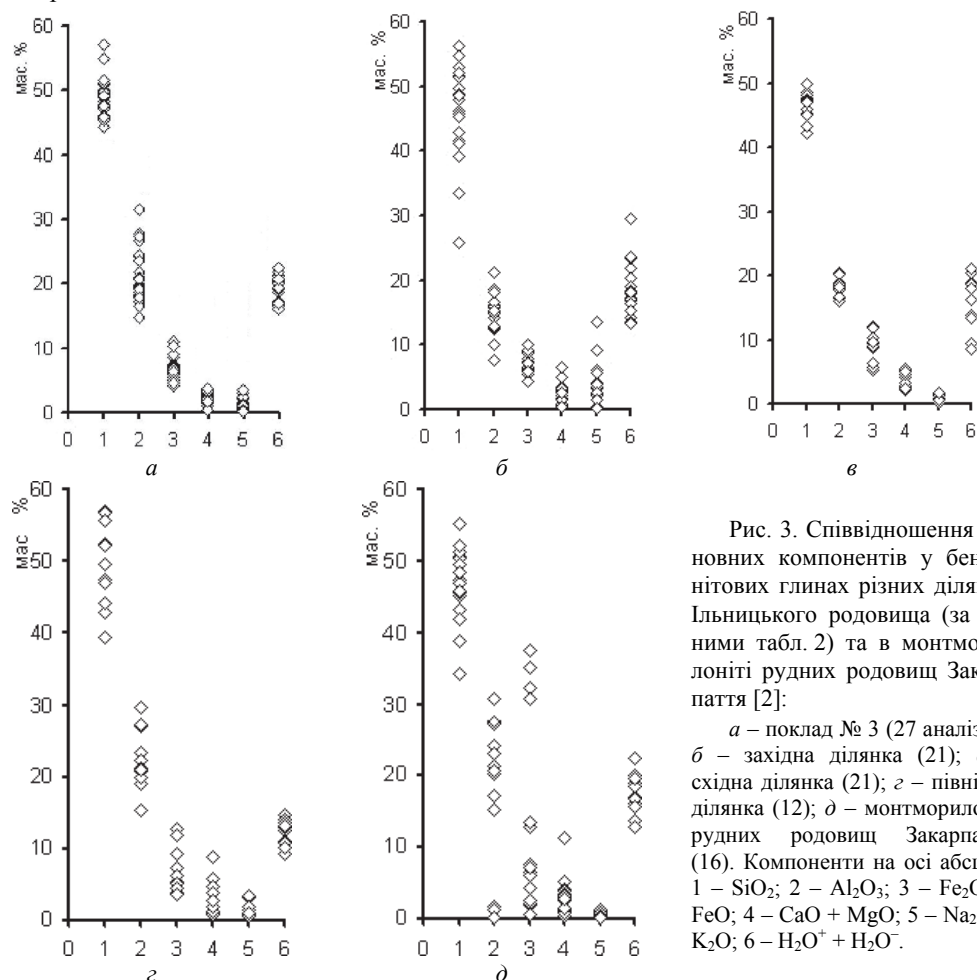


Рис. 3. Співвідношення основних компонентів у бентонітових глинах різних ділянок Ільницького родовища (за даними табл. 2) та в монтморилоніті рудних родовищ Закарпаття [2]:

а – поклад № 3 (27 аналізів);
б – західна ділянка (21); *в* – східна ділянка (21); *г* – північна ділянка (12); *д* – монтморилоніт рудних родовищ Закарпаття (16). Компоненти на осі абсцис: 1 – SiO_2 ; 2 – Al_2O_3 ; 3 – $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$; 4 – $\text{CaO} + \text{MgO}$; 5 – $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$; 6 – $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}^-$.

У тих випадках, коли за результатами рентгенометричних визначень у пробі переважав монтморилоніт, ми виконували перерахунок хімічного аналізу на кристалохімічну формулу. У цьому разі фосфор перераховували на апатит $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{OH})$, сульфатну сірку – на ярозит $\text{KFe}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$, сульфідну сірку – на пірит FeS_2 . Якщо ж було наведено загальний вміст сірки, то його весь перераховували на пірит. За наявності польового шпату виходили з того, що він у вихідних вулканічних породах представлений основним плагіоклазом $(\text{Ca},\text{Na})[\text{Al}(\text{Si},\text{Al})\text{Si}_2\text{O}_8]$. Тому в його відсотковому вмісті враховували весь кальцій і частину натрію. Кількість кристобаліту й каолініту підраховували на під-

ставі рентгенометричних визначень їхнього вмісту в пробі. Кількість гетиту умовно (за візуальною оцінкою) прийнято за 1 % від суми оксидів. Склад зазначених супутніх мінералів обчислювали на підставі їхніх теоретичних формул. Вода, що залишається під час розрахунків, вірогідно, є міжпакетною, проте можливо, що частина її у вигляді H_3O^+ та H^+ входить у структуру мінералів (обмінні йони).

Нижче наведено кристалохімічні формули монтморилоніту, розраховані за методикою [4] з урахуванням зауважень до перерахунків формул мінералів [5], та відсотковий вміст супутніх мінералів у пробі. Усвідомлюємо, що такий, можливо, не зовсім коректний перерахунок усе ж таки є наочним показником складу монтморилоніту.

Проба 1-2. Монтморилоніт:
 $4\text{H}_2\text{O}(\text{K}_{0,24}\text{Ca}_{0,15}\text{Na}_{0,03})_{0,42}\{(\text{Al}_{1,32}\text{Fe}^{3+}_{0,52}\text{Mg}_{0,11}\text{Fe}^{2+}_{0,04})_{1,99}[(\text{Si}_{3,98}\text{Ti}_{0,03})_{4,01}\text{O}_{10,0}](\text{OH})_{2,0}\}$.
Каолініт – 5,99 %, залишок води – 4,00, кристобаліт – 3,10, пірит – 0,54, апатит – 0,18 %.

Проба 2-2. Монтморилоніт:
 $4\text{H}_2\text{O}(\text{Ca}_{0,17}\text{Na}_{0,06}\text{K}_{0,01})_{0,24}\{(\text{Al}_{1,07}\text{Fe}^{3+}_{0,72}\text{Mg}_{0,21})_{2,0}[(\text{Si}_{3,56}\text{Al}_{0,39}\text{Ti}_{0,05})_{4,0}\text{O}_{10,0}](\text{OH})_{2,0}\}$.
Каолініт – 34,69 %, кристобаліт – 9,10, залишок води – 4,00, пірит – 0,17, апатит і ярозит – по 0,13 %.

Проба 4-2. Монтморилоніт:
 $4\text{H}_2\text{O}(\text{K}_{0,24}\text{Ca}_{0,12}\text{Na}_{0,01})\{(\text{Al}_{1,48}\text{Fe}^{3+}_{0,39}\text{Mg}_{0,13}\text{Fe}^{2+}_{0,01})_{2,0}[(\text{Si}_{3,87}\text{Al}_{0,11}\text{Ti}_{0,02})_{4,0}\text{O}_{10,0}](\text{OH})_{2,0}\}$.
Каолініт – 7,89 %, залишок води – 3,60, апатит – 0,33, пірит – 0,09 %.

Проба 4-4. Монтморилоніт:
 $4\text{H}_2\text{O}(\text{K}_{0,06}\text{Na}_{0,01})_{0,07}\{(\text{Al}_{1,35}\text{Fe}^{3+}_{0,47}\text{Mg}_{0,18})_{2,0}[(\text{Si}_{3,76}\text{Al}_{0,21}\text{Ti}_{0,03})_{4,0}\text{O}_{10,0}](\text{OH})_{2,0}\}$.
Польові шпати – 11,98 % (з них анортитова складова – 7,96 %, альбітова – 4,02 %), залишок води – 2,00, ярозит – 0,35, пірит – 0,20, апатит – 0,13 %.

Проба 16-3. Монтморилоніт:
 $4\text{H}_2\text{O}(\text{K}_{0,04}\text{Na}_{0,03})_{0,07}\{(\text{Al}_{1,10}\text{Fe}^{3+}_{0,50}\text{Mg}_{0,36}\text{Ti}_{0,05})_{2,01}[\text{Si}_{4,17}\text{O}_{10,0}](\text{OH})_{2,0}\}$.
Каолініт – 18,98 %, польові шпати – 5,08 (з них 4,24 % – анортитова складова, 0,84 % – альбітова), залишок води – 2,83, апатит і пірит – по 0,13 %.

Проба 25-3. Монтморилоніт:
 $4\text{H}_2\text{O}(\text{Ca}_{0,11}\text{Na}_{0,03}\text{K}_{0,01})_{0,15}\{(\text{Al}_{1,45}\text{Fe}^{3+}_{0,31}\text{Mg}_{0,20}\text{Fe}^{2+}_{0,02})_{1,98}[(\text{Si}_{3,82}\text{Al}_{0,14}\text{Ti}_{0,04})_{4,0}\text{O}_{10,0}](\text{OH})_{2,0}\}$.
Каолініт – 8,28 %, залишок води – 3,43, апатит – 0,22 %.

Проба 42к. Монтморилоніт:
 $4\text{H}_2\text{O}(\text{Ca}_{0,13}\text{K}_{0,03}\text{Na}_{0,02})_{0,18}\{(\text{Al}_{1,57}\text{Fe}^{3+}_{0,15}\text{Ti}_{0,15}\text{Mg}_{0,12})[\text{Si}_{4,09}\text{O}_{10,0}](\text{OH})_{2,0}\}$.
Каолініт – 5,13 %, залишок води – 2,60, апатит – 0,33, пірит – 0,26 %.

Проба 43к. Монтморилоніт:
 $4\text{H}_2\text{O}(\text{Ca}_{0,19}\text{Na}_{0,01})_{0,20}\{(\text{Al}_{1,36}\text{Fe}^{3+}_{0,63}\text{Mg}_{0,11})_{2,10}[(\text{Si}_{3,93}\text{Al}_{0,05}\text{Ti}_{0,02})_{4,0}\text{O}_{10,0}](\text{OH})_{2,0}\}$.
Залишок води – 3,50 %, гетит – 1,00, каолініт – 0,99, апатит – 0,10, пірит – 0,09 %.

Проба 46к. Каолініт:
 $1,44\text{H}_2\text{O}(\text{Al}_{3,68}\text{Fe}^{+3}_{0,02})_{3,70}[\text{Si}_{3,94}\text{Ti}_{0,06}\text{O}_{10}](\text{O}_{7,47}\text{H}_{7,84})$.
Монтморилоніт (за кількістю залишкових Mg і Fe^{+3} – нонтроніт) – 12,85 %, апатит – 0,21, ярозит – 0,96, пірит – 0,05 %.

Зазначимо, що в перерахованих нами на мінеральний склад пробах коефіцієнти головних оксидів близькі до коефіцієнтів оксидів з перерахованих на формули хімічних аналізів [2] гідротермального монтморилоніту рудних родовищ Закарпаття.

З наведених формул монтморилоніту бачимо, що в октаедричних позиціях структури переважає алюміній (> 1), а залізо в окремих пробах досягає 0,7 формульної одиниці, що значно перевищує вміст магнію. Це дає підставу зробити висновок, що монтморилоніт

покладу № 3 Льницького родовища за хімічним складом належить до бейделіт-нонтронового ряду з переважанням бейделітової складової.

У пробі 46-к за рентгенометричними даними переважає каолініт, тому наводимо розраховану формулу цього мінералу з відрахуванням монтморилонітової складової на підставі теоретичної формули. Наявність у складі формули каолініту значної кількості H_2O , очевидно, засвідчує, що у пробі переважає галуазит. Це підтверджено електронною мікроскопією.

Інфрачервоні спектри мінералів дають змогу детальніше вивчити їхній склад, а у випадку глинистих мінералів – визначити будову складних груп та окремих іонів. Проби (19 штук) відбирали з різним вмістом глинистих сумішей (після рентгенометричного визначення). Спектри отримано на спектрометрі “Specord-75 JR” методом суспензії у вазеліновій олії.

Найтипівіші ІЧ-спектри показані на рис. 4 (смуги поглинання вазелінової олії, що відповідають коливанням С–Н-груп, для спрощення інтерпретації не зображені). Смуги поглинання на них зумовлені, головню, наявністю монтморилоніту (453, 520, 665, 780, 900, 1 035, 1 640, 3 400, 3 580–3 600 cm^{-1}) і каолініту (465, 535, 740, 785, 905, 1 025, 3 600, 3 650, 3 665 cm^{-1}) [3]. Багато смуг поглинання у цих мінералів спектрально близькі й часто перекриваються.

Смуги поглинання в межах валентних коливань гідроксильних груп є характерними для всіх глинистих мінералів – 3 500–3 750 cm^{-1} ; залежно від наявності у структурі різних іонів вони можуть зміщуватись і змінювати свій характер.

Монтморилоніт у цих межах дає одну чітко виражену смугу поглинання в частотах 3 590–3 600 cm^{-1} (проби 1-3, 17-1, 2-5 та інші на рис. 4). Для каолініту в цьому інтервалі характерна широка смуга поглинання зі слабо вираженими трьома мінімумами в інтервалах 3 540–3 600, 3 620–3 650, 3 655–3 675 cm^{-1} (проби 1-1, 10-2, 13-2 та інші на рис. 4). У разі заміщення в октаедричних позиціях глинистих мінералів одних іонів на інші смуга ОН-поглинань зміщується. Наприклад, у випадку гідроксильного поглинання нонтроніту, у якому октаедричні позиції зайняті йоном Fe, ця смуга зміщена в бік нижчої частоти порівняно з ОН-поглинанням бейделіту – його Al-аналога [18]. У пробах 1-3, 2-5, 2-6, 4-2, 17-1, 46-к смуга ОН-поглинання зміщена до 3 590 cm^{-1} порівняно з теоретичним значенням для бейделіту (3 625 cm^{-1}), що свідчить про значний вміст Fe^{+3} у структурі монтморилоніту (див. хімічний склад проб у табл. 2).

У деяких випадках за ІЧ-спектрами можна схарактеризувати ступінь структурної досконалості мінералу. Для впорядкованого розташування йонів смуги поглинання чіткі, для невпорядкованого – розмиті, дифузні [18]. Це часто властиве мінералам зі змішаним складом, зокрема, шаруватим силікатам з різним ступенем впорядкованості кремнію й алюмінію. Наприклад, для каолініту з досконалою кристалічною будовою характерні добре виражені дві середні смуги поглинання (3 665 і 3 650 cm^{-1}), що помітно в пробах 10-2, 13-2, 23-1, 26-1, 28-1 (див. рис. 4). У разі структурної недосконалості ці смуги зливаються в один нечіткий максимум, до прикладу, у пробах 46-к, 47-к (див. рис. 4).

Критерієм для виявлення OH^- , H_2O , H_3O^+ у структурі глинистих мінералів є інтервали їхніх деформаційних коливань [3, 18]. Інтервал 1 500–1 580 cm^{-1} фіксує наявність груп OH^- , інтервал 1 620–1 640 cm^{-1} – води. Виявлено, що H_2O і OH^- наявні в усіх пробах. Смуги поглинання 1 680–1 730 cm^{-1} чіткі тільки в тих пробах, де переважає монтморилоніт (див. рис. 4). Це свідчить про наявність у складі монтморилоніту йонів H_3O^+ .

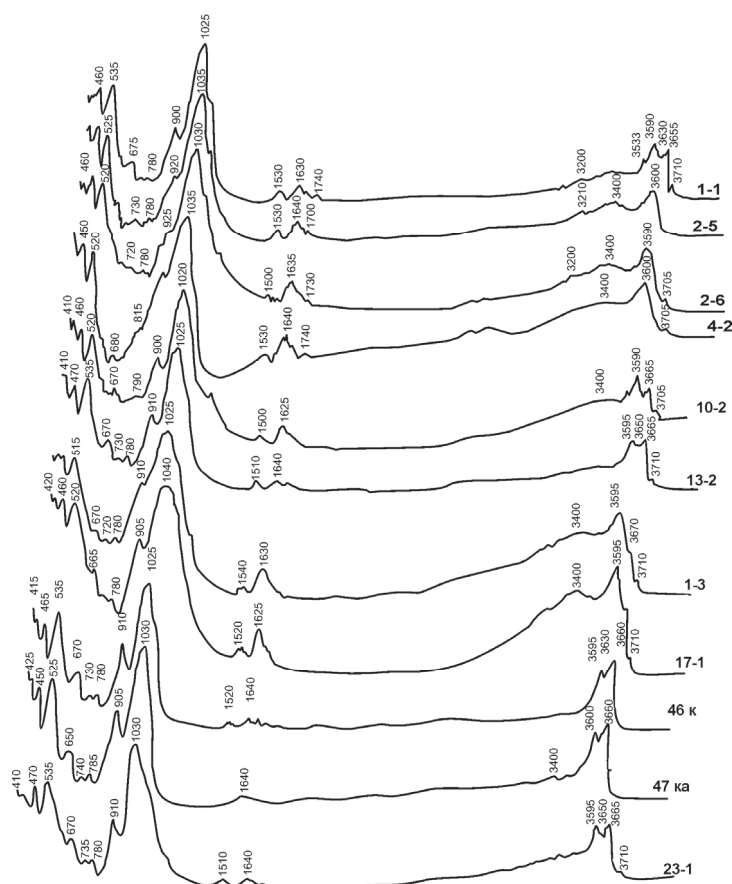


Рис. 4. Інфрачервоні спектри бентонітових глин покладу № 3 Ільницького родовища.

Міжпакетна вода, яка в монтморилоніті безпосередньо координована з катіоном, задіяна у слабкому водневому зв'язку і мала б виявлятися смугою ОН-валентних коливань у межах $3\ 610\ \text{cm}^{-1}$ та сильною смугою деформаційних коливань у ділянці $1\ 630\ \text{cm}^{-1}$ [18]. З огляду на перекриття зон поглинання ОН-структурних груп монтморилоніту в ділянці $3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ ці зміни майже не помітні. Мобільніша вода в монтморилоніті має криву поглинання, подібну до кривої поглинання рідкої води (смуги з максимумом $3\ 415\ \text{cm}^{-1}$ і слабка смуга $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$). Це зумовлено ОН-валентним коливанням у зовнішніх координаційних сферах обмінних катіонів, що, передусім, помітно у пробах 1-3, 17-1, 2-5 та ін. (див. рис. 4).

Згідно з ІЧ-спектрами, досліджені проби є сумішшю глинистих мінералів, основну масу яких становлять монтморилоніт з його різновидами (бейделіт, нонтроніт) і каолініт з його різновидами (галуазит, дикіт і асканіт). Крім них, у деяких пробах простежуються спектри, характерні для інших глинистих мінералів. Слабкі лінії поглинання, що характерні для мінералів групи гідролюд ($425, 470, 535, 720, 1\ 040, 3\ 400, 3\ 630, 3\ 710\ \text{cm}^{-1}$), наявні у пробах 1-1, 13-2, 17-1 та інших, хлориту ($430, 470, 665, 730, 1\ 640, 3\ 710\ \text{cm}^{-1}$) – у пробах 13-3, 17-1, 23-1 та ін. (див. рис. 4).

Про наявність інших неглинистих мінералів у цих пробах за ІЧ-спектрами впевнено стверджувати не можемо. Їхню наявність підтверджено, зокрема, рентгенометричним аналізом.

Дані ІЧ-спектроскопії дають змогу констатувати таке. Головним мінералом бентонітових глин є монтморилоніт. У його структурі визначено йони гідроксонію й підтверджено значний вміст заліза (див. табл. 2). Виявлено два типи каолініту: з добре і слабо впорядкованою структурою, а також мінерали-домішки.

Склад обмінних катіонів є однією з найважливіших властивостей глинистих мінералів загалом, а з технологічного й фізико-хімічного погляду, зокрема, – їхньою здатністю до катіонного обміну. Ми наводимо ці властивості разом з даними про розбухання, колоїдальність, бентонітове число, оскільки, з одного боку, їх практично нема у працях про мінеральний склад бентонітових глин Закарпаття, а з іншого, – виконане комплексне вивчення глин покладу № 3 дає змогу зіставляти перелічені показники з мінеральним складом глин, вмістом і складом обмінних катіонів та іншими параметрами. Отримані результати узагальнено в табл. 3.

Глинисті мінерали групи монтморилоніту мають найбільшу здатність до катіонного обміну. Залежно від хімічного складу монтморилоніту обмінна ємність (сума обмінних катіонів) варіює від 50 до 100–150 мг-екв/100 г мінералу [7]. Для каолініту вона становить 3–15 мг-екв/100 г, для галуазиту – 5–40, для гідрослюди – 10–40, для вермикуліту – 100–150 мг-екв/100 г.

Обмінні катіони визначали (аналітик Л. Зелененька, Закарпатська ГРЕ) згідно з ГОСТ 28177-89 “Глины формовочные бентонитовые” [6]. Сумарний вміст обмінних катіонів у більшості проб становить не менше 50–75 мг-екв/100 г, причому серед них переважають кальцій і магній за мінімального вмісту натрію й калію. Їхні співвідношення у глинах покладу № 3 та з інших ділянок, за даними Л. Кириченко і О. Рогаченко, добре проілюстровані діаграмою на рис. 5.

Згідно з рентгенометричними даними, вміст монтморилоніту коливається від 15–20 до 100 %. Сумарний вміст обмінних катіонів фіксує частку монтморилонітової та інших складових, переважно каолінітової, у складі глин. Це чітко простежується в окремих пробах. Зокрема, у пробах 46к і 47к, де переважає каолініт (див. табл. 3), сума обмінних катіонів становить лише 17 мг-екв/100 г проби.

Бентонітові глини родовища, крім монтморилоніту й каолініту, містять інші глинисті й неглинисті мінерали. Їхню наявність, можливо, не вловити застосованим нами комплексом методів, оскільки концентрація цих мінералів у пробах є за межами чутливості кожного з методів. Усі ці та інші “невловимі” чинники також впливають на обмінну ємність бентонітових глин.

Залежність обмінної ємності катіонів від вмісту монтморилоніту чітко показано на діаграмі (див. рис. 5). Фактично виділяють два поля співвідношень між вмістом монтморилоніту й сумою обмінних катіонів. У межах першого поля за вмісту монтморилоніту від 0 до 40 % сума обмінних катіонів не перевищує 40 мг-екв. Наприклад, у пробі 26-1, де нема монтморилоніту (див. табл. 3) і єдиним глинистим мінералом є каолініт, сума обмінних катіонів становить 10,6 мг-екв. У пробі 28-1 за невеликого (18,4 %) вмісту монтморилоніту сума обмінних катіонів досягає 50,1 мг-екв. Причиною тут може бути значна кількість гідрослюди. Є й інші нюанси непропорційної залежності у співвідношеннях між вмістом монтморилоніту до 40 % і сумою обмінних катіонів, які не завжди вдається пояснити.

Таблиця 3

Узагальнена характеристика бентонітових глин покладу № 3

Номер проби	Вміст монт-морилоніту*		Втрага маси за нагрівання до 1 000 °С, %	Обмінні катіони, мг-екв/100 г проби		Коефіцієнт розбухання, умовні одиниці	Колоїдальність, %	Бентонітове число, %	SiO ₂ /R ₂ O ₃ (атомне)	Коефіцієнт лужності
	1	2		Ca + Mg	Na + K					
1-1	42,2	51,0	17,0	52,0	1,4	2,6	18,0	20,0		0,027
1-2	90,9	68,0	17,2	69,0	1,0	3,0	13,0	20,0	4,5	0,015
1-3	64,0	67,0	17,8	48,0	1,6	1,6	6,6	13,0		0,032
2-1	59,3	65,0	17,8	54,5	1,5	9,0	33,0	50,0	3,6	0,027
2-2	56,2	45,0	16,3	54,0	3,5	9,0	33,0	50,0	3,5	0,065
2-3	52,0	33,0	12,1	51,0	1,7	3,2	14,0	21,0	4,7	0,015
2-4	98,0	67,0	16,8	63,0	0,5	13,0	47,0	70,0	4,2	0,008
2-5	100,0	79,0	18,2	67,0	1,0	8,4	31,0	47,0	4,3	0,016
2-6	100,0	63,0	16,8	65,0	0,9	5,2	21,0	31,0	4,0	0,015
1р-43	62,6	–	16,1	50,0	1,2	5,0	20,0	30,0		0,020
2р-40	36,5	–	16,4	51,5	2,3	8,6	32,0	48,0	3,5	0,040
2р-41	35,9	–	16,3	50,5	0,8	11,2	42,0	63,0	4,3	0,017
3р-42	35,8	–	16,4	50,0	1,2	6,0	23,0	35,0		0,024
3-1	78,0	60,0	16,2	60,0	0,5	12,0	43,0	65,0		0,009
3-2	70,3	55,0	16,0	56,0	0,8	11,4	41,0	62,0	3,8	0,014
4-1	58,8	55,0	17,0	57,5	0,5	6,6	25,0	37,0		0,011
4-2	92,1	68,0	17,8	66,0	0,8	11,6	42,0	63,0	4,0	0,012
4-3	87,0	69,0	19,6	57,0	1,0	5,0	20,0	30,0		0,020
4-4	85,6	58,0	15,5	61,0	1,2	2,6	12,0	18,0	3,7	0,020
10-1	67,1	52,0	16,3	55,0	0,8	7,0	27,0	40,0		0,014
10-2	12,5	37,0	14,7	32,5	0,8	1,6	9,0	13,0	4,3	0,024
13-1	34,0	21,0	15,2	22,0	0,5	4,0	17,0	25,0	2,7	0,024
13-2	26,0	38,0	15,4	31,5	0,7	3,8	16,0	24,0		0,022
13-3	28,0	43,0	17,4	37,5	0,5	4,0	17,0	25,0	3,1	0,014
14-1	79,4	52,0	16,7	56,0	0,7	2,0	10,0	15,0		0,013
16-1	89,3	62,0	16,3	61,0	0,9	6,0	23,0	35,0		0,015
16-2	77,7	50,0	15,1	58,0	1,1	5,0	20,0	30,0		0,018
16-3	75,4	55,0	16,2	65,0	1,9	5,0	20,0	30,0	4,1	0,030
17-1	93,0	45,0	16,3	38,0	1,5	2,0	10,0	15,0		0,039
23-1	11,7	32,0	14,7	26,0	1,0	3,0	13,0	20,0	3,0	0,041
23-2	12,5	47,0	14,5	22,0	0,9	1,5	8,0	12,0		0,040
23-3	2,4	29,0	14,5	19,0	0,7	4,0	17,0	25,0		0,039
24-1	62,1	44,0	15,9	46,0	0,5	7,0	27,0	40,0		0,012
25-1	68,1	75,0	19,3	58,5	0,6	4,8	19,0	29,0	3,7	0,010
25-2	61,3	57,0	18,5	49,0	0,8					0,017
25,3	97,1	84,0	20,5	62,5	0,6	10,0	37,0	55,0	4,1	0,010

*1 – за результатами рентгенівського аналізу, 2 – за результатами термографічного аналізу.

Друге поле має чіткіше виражену лінійну залежність між вмістом монтморилоніту й сумою обмінних катіонів. За вмісту монтморилоніту > 40 % сума обмінних катіонів не опускається нижче 50 мг-екв/100 г проби.

Обмінна ємність (сума) катіонів залежить від складу обмінного комплексу. У складі обмінного комплексу досліджуваних бентонітових глин переважають кальцій і магній у сумі від 30 до 70 мг-екв/100 г проби. Натрій і калій у сумі становлять 0,5–2,5 мг-екв. (рис. 6, див. табл. 3).

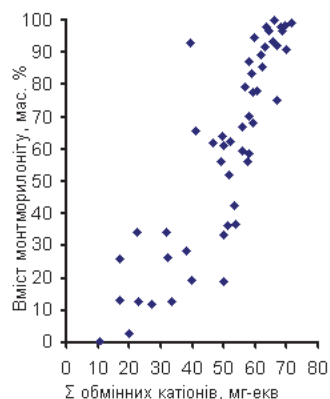


Рис. 5. Співвідношення між вмістом монтморилоніту і сумою обмінних катіонів у глинах покладу № 3 Ільницького родовища.

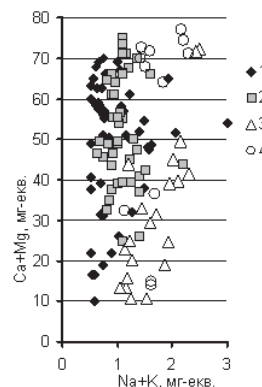


Рис. 6. Співвідношення $(Na + K)/(Ca + Mg)$ обмінних катіонів у глинах Ільницького родовища з покладу № 3 (1) та західної (2), північної (3) і східної (4) ділянок.

Співвідношення $(Na + K)/(Ca + Mg)$ обмінних катіонів є коефіцієнтом лужності бентонітових глин (див. табл. 3). Значення, що менші від одиниці, є показником лужноземельного ряду бентонітових глин, більше одиниці – лужного ряду. За переваги $(Na + K)$ в обмінному комплексі бентонітові глини мають високу обмінну ємність, за переваги $(Ca + Mg)$ – нижчу. Та все ж у більшості проб сума обмінних катіонів є досить високою як для лужноземельних бентонітів – 50–70 мг-екв/100 г проби.

Отже, за сумою і складом обмінного комплексу досліджувані бентонітові глини покладу № 3 (див. табл. 3) та інших ділянок (див. рис. 5) Ільницького родовища належать до лужноземельного ряду.

До інших властивостей бентонітових глин зачисляють розбухання, колоїдальність, бентонітове число. Їх визначали (аналітик Н. Казанцева) згідно з ГОСТ 28177-89 “Глины формовочные бентонитовые” [6].

Поглинання води глинами приводить до їхнього розбухання. Коефіцієнт розбухання, або відносне вільне розбухання, – це відношення насиченої водою глини до вихідного її об'єму. Його визначали так [6]. У циліндр місткістю 10 см³ поміщали 5 см³ подрібненої повітряної сухої глини, діаметр частинок якої становив 0,05 мм. Легким струшуванням глину ущільнювали. Потім зазначений об'єм переносили в чашку, розтирали з додаванням незначної кількості води до зникнення мазків. Після цього, постійно споліскуючи чашку водою, її вміст переносили в циліндр місткістю 100 см³. У разі досягнення об'єму суспензії 70 см³ додавали 3 см³ хлористого кальцію 5,5 % концентрації й доводили об'єм до 100 см³. Через 24 год заміряли об'єм отриманого осаду й відносили його приріст до

початкового об'єму. Дослідження виконували на двох паралельних пробах. Розбіжність між паралельними визначеннями не перевищувала 5 %.

Інтенсивність розбухання залежить від складу й кількості глинистих мінералів у суміші, складу обмінних катіонів та інших властивостей [7]. За зменшенням значення розбухання глинисті мінерали розташовані так: монтморилоніт, іліт (гідрослюди), галуазит, каолініт. Натрієвий монтморилоніт найбільше здатний до розбухання, яке знижується в разі заміщення натрію (у порядку зменшення) літієм, калієм, кальцієм, магнієм і воднем.

Висока здатність монтморилонітових глин до розбухання зумовлена адсорбцією води між окремими силікатними шарами. Розбухання залежить від вмісту і складу обмінного комплексу. Лужноземельні бентонітові глини розбухають слабше, їхній об'єм збільшується в кілька разів, тоді як у лужних зростає в 10–12 разів. Водночас лужноземельні бентоніти покладу № 3 мають досить високий коефіцієнт розбухання. Лише в окремих пробах (1-3, 23-2, 26-1 і 28-1) він нижчий від 2. У всіх цих пробах низький коефіцієнт розбухання зумовлений, очевидно, наявністю значної кількості кристобаліту й польового шпату і низьким вмістом монтморилоніту (див. табл. 1, 3).

Колоїдальність визначали згідно з ГОСТ 28177-89 "Глины формовочные бентонитовые" [6] з наважки глини масою 0,5 г. Її поміщали в мірну пробірку, доливали воду до загального об'єму 15 см³ (за позначкою на пробірці) і збовтували до отримання однорідної суспензії. До суспензії, що утворилася, додавали 0,1 г MgO і знову збовтували впродовж 1 хв. Потім пробірку залишали відстоятися 24 год. Після цього заміряли об'єм осаду, утвореного у пробірці. Визначення виконували за двома паралельними наважками.

Колоїдальність K у відсотках обчислювали за формулою $K = 100V/15$, де V – об'єм осаду глини у пробірці, см³; 15 – загальний об'єм глини й води у пробірці, см³. Бентонітове число B обчислювали відніманням від числа 100 об'єму V відстояної води: $B = 100 - V$.

Атомне співвідношення SiO_2/R_2O_3 у хімічних аналізах є показником переваги того чи іншого мінералу. Для монтморилоніту воно вище, ніж 3 одиниці, для каолініту становить 2–3 одиниці.

Результати визначення перелічених параметрів наведено у табл. 3. Усі ці показники добре корелюють із вмістом у пробах монтморилоніту.

Отже, комплексним вивченням мінерального складу бентонітових глин покладу № 3 Ільницького родовища визначено, що вони представлені головню двома глинистими мінералами – монтморилонітом і каолінітом. Серед неглинистих мінералів у складі глин найчастіше є кристобаліт, лише в окремих випадках – польовий шпат та інші мінерали. У більшості проаналізованих проб зі свердловин і кар'єру переважає монтморилоніт, вміст якого становить не менше 50 %.

Бімінеральний склад бентонітових глин ідентифіковано за даними рентгенометричного й термографічного аналізів, а також ІЧ-спектроскопії та електронної мікроскопії. Переважання монтморилоніту у складі більшості проаналізованих проб покладу № 3, підтверджене високим вмістом у них обмінних катіонів, атомним співвідношенням SiO_2/R_2O_3 (за даними хімічного аналізу), колоїдальністю, бентонітовим числом, коефіцієнтом лужності, є підставою для зачислення глин до бентонітових.

Монтморилоніт покладу представлений бейделіт-монтморилонітовим різновидом практично зовсім без магнієвого різновиду – сапоніту. Крім власне каолініту, у складі глин є такі його різновиди, як галуазит, дикіт і накрит.

Зіставлення хімічних аналізів бентонітових глин Ільницького родовища з хімічними аналізами гідротермальних відмін монтморилоніту з рудних родовищ Закарпаття засвідчило ширший інтервал вмісту в гідротермальному монтморилоніті глинозему та сумарного заліза порівняно з такими в монтморилоніті глин родовища загалом. Це зумовлено більш диференційованим перенесенням окремих оксидів із вмісних порід у жили під час формування гідротермального монтморилоніту.

У складі обмінних катіонів бентонітових глин $Ca > Mg$ за дуже низького вмісту натрію і калію. Співвідношення $(Na + K)/(Ca + Mg)$ в обмінних катіонах дуже низьке, що свідчить про лужноземельний характер бентонітових глин. Однак, незважаючи на це, бентонітові глини покладу мають значну обмінну ємність (50–75 мг-екв/100 г проби).

Коефіцієнт розбухання бентонітових глин покладу № 3 досить високий. У більшості проб він становить від 5 до 8, а в окремих досягає 9–12. Останні значення характерні для бентонітів лужного ряду, хоча досліджувані бентоніти належать до лужноземельного ряду. Серед інших характеристик зазначимо, що бентонітові глини покладу мають не дуже високе бентонітове число і загалом низький показник колоїдальності.

Визначена наявність мономінеральних виділень глинистих мінералів по тріщинах у змінених породах, крім заміщення глинистими мінералами породоутворювальних у вихідних породах, засвідчує тривалість і багатостадійність процесу перетворення вихідних порід у глини. Багатостадійна перекристалізація приводила до повнішої переробки вмісних порід і до більш диференційованого перерозподілу глинистих мінералів аж до утворення майже мономінеральних монтморилонітових і каолінітових глин, у складі яких в окремих інтервалах свердловин і на ділянках кар'єру переважає один мінерал: монтморилоніт або каолініт з їхніми різновидами.

Отже, в одному покладі наявні два мінеральні типи глин, які відособлюються за перевагою монтморилоніту чи каолініту у самостійні тіла. Отримані дані сприятимуть оконтуренню збагачених монтморилонітом чи каолінітом тіл, що стане підґрунтям для їхньої подальшої раціональної розробки й використання. Подібні поклади, що приурочені до найінтенсивніше змінених вулканічних порід, наявні й на інших ділянках родовища, і цим визначена важливість виконаних досліджень як передумови розширення й інтенсифікації дослідно-промислових робіт у межах Ільницького родовища в разі поліпшення економічної ситуації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Білоніжка П. Природа міжшарової води в гідрослюдах / П. Білоніжка // Мінерал. зб. – 2001. – № 51, вип. 1. – С. 142–149.
2. Білоніжка П. Сметити в геологічних утвореннях Українських Карпат / П. Білоніжка, О. Матковський // Мінерал. зб. – 2010. – № 60, вип. 2. – С. 3–12.
3. Болдырев А. И. Инфракрасные спектры минералов / А. И. Болдырев – М. : Недра, 1976. – 198 с.
4. Борнеман-Старынкевич И. Д. Руководство по расчету формул минералов / И. Д. Борнеман-Старынкевич. – М. : Наука, 1964. – 223 с.
5. Булах А. Г. Руководство и таблицы для расчета формул минералов / А. Г. Булах. – М. : Недра, 1967. – 143 с.
6. ГОСТ 28177-89. Глины формовочные бентонитовые. – М. : Изд-во стандартов, 1989. – 30 с.

7. Грим Р. Минералогия и практическое использование глин / Р. Грим. – М. : Мир, 1967. – 510 с.
8. Дьяконов Ю. С. Полуколичественное рентгенографическое определение минералов глин (слоистые силикаты). Методические указания / Ю. С. Дьяконов. – М. : ВИМС, 1984. – 25 с.
9. Кириченко Л. П. О беложгущихся бентонитовых глинах Закарпатья / Л. П. Кириченко, М. И. Любка // Бентониты. – М. : Наука, 1980. – С. 54–58.
10. Куцикович М. Б. Простой полуколичественный рентгенографический метод определения глинистых минералов / М. Б. Куцикович, Ю. С. Дьяконов // Литология и полезные ископаемые. – 1971. – № 1. – С. 147–152.
11. Лазаренко Є. К. Курс мінералогії / Є. К. Лазаренко. – К. : Вища школа, 1970. – 600 с.
12. Лебединский В. И. Бентонитовые глины Закарпатского прогиба / В. И. Лебединский, Я. В. Маслякевич, Л. П. Кириченко // Сов. геология. – 1975. – № 6. – С. 54–62.
13. Любка М. И. Генетические типы, закономерности размещения и распределение бентонитовых глин Закарпатья / М. И. Любка // Стратиграфия, условия формирования, состав и свойства осадочных пород УССР. – Киев : Наук. думка, 1973. – С. 105–107.
14. Любка М. И. Бентонитовые глины Закарпатья / М. И. Любка // Минерал. сб. – 1978. – № 32, вып. 2. – С. 65–71.
15. Любка М. И. Геология и вещественный состав бентонитовых глин Солотвинской впадины Закарпатья / М. И. Любка // Бентониты. – М. : Наука, 1980. – С. 49–54.
16. Малеев Е. Ф. Неогеновый вулканизм Закарпатья / Е. Ф. Малеев. – М. : Наука, 1964. – 250 с.
17. Пекун Ю. Ф. Минералогия бентонитовых глин западных областей УССР / Ю. Ф. Пекун. – Львов : Изд-во Львов. ун-та, 1956. – 116 с.
18. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры минералов / И. И. Плюснина. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1977. – 175 с.
19. Практическое руководство по термографии. – Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1976. – 222 с.
20. Термический анализ минералов и горных пород / В. П. Иванова, Б. П. Касатов, Т. Н. Красавина, Е. Л. Розилова. – Л. : Недра, 1974. – 399 с.
21. Термоаналитические исследования в современной минералогии / [Под ред. Г. О. Пилояна]. – М. : Наука, 1970. – 220 с.

*Стаття: надійшла до редакції 27.07.2015
прийнята до друку 23.10.2015*

MINERAL COMPOSITION OF BENTONITE CLAYS FROM THE ILNYTSKE DEPOSIT (TRANSCARPATHIANS)

**M. Bratus¹, I. Naumko¹, Yu. Beletska¹, L. Skulska¹,
M. Lyubka, O. Khrenov²**

¹*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NASU,
3a, Naukova St., 79060 Lviv, Ukraine
E-mail: mbratus@gmail.com*

²*Crimean Branch of the Ukrainian State Geological-Exploration Institute,
47/2, Kirov Av., 95017 Simferopol, Ukraine*

New data of complex investigation of the mineral and chemical composition, thermographic, physical-chemical properties and other parameters of bentonite clays of the deposit N 3 of the Ilnytsia deposit in Transcarpathians region have been quoted and considered.

The mineral composition of bentonite clays and quantitative contents of montmorillonite, kaolinite and other minerals in them have been established on the basis of characteristics obtained by X-ray magnetic logging and thermographic methods. They consist mainly of montmorillonite and kaolinite, and what's more, montmorillonite varies in content from 100 to 20 %. In the samples with high cristobalite contents kaolinite predominates, and montmorillonite contents estimates to be about 10 %. Apart from cristobalite, some samples of clays consist of considerable amounts of hydromica and feldspar that reduce contents of main minerals.

The chemical composition has been determined as well as crystallochemical formulas of montmorillonite were calculated according to which it is represented by beidellite-nontronite variety. The interconnection has been shown between montmorillonite contents in clays and the sum of exchange cations. Decoding of data of IR-spectroscopy has enabled us to reveal the availability of hydroxonium H_2O^+ and to confirm considerable amount of Fe in it as well as to identify two types of kaolinite: with well and weakly regulated structure. Results of the calculation of the sum of exchange cations and their ratios $[(Na+K)/(Ca+Mg)]$, the coefficient of swelling, bentonite number, the coefficient of alkalinity have been cited. According to the coefficient of alkalinity, studied clays have been classified as belonging to alkali-earthly series.

Determination of the availability of monomineral secretions of clay minerals by fissures in altered rocks, excepting of rock-forming ones with clay minerals in the initial rocks, testifies to duration and multistageness of the process of transformation of initial rocks into clays. Multistage recrystallization led to more complete conversion of host rocks up to the formation of almost monomineral montmorillonite and kaolinite clays in composition of which in some intervals of boreholes, and in the plots of the quarry one mineral is prevailing: montmorillonite or kaolinite with their varieties. Thus, in one deposit two mineral types of clays are available that are singled out into independent bodies depending on predominance of montmorillonite or kaolinite.

Similar deposits, confined to the most intensive altered volcanic rocks, have been revealed at other areas too, and this is a determinative factor for the importance of executed research as premises to broadening and intensification of the research-industrial work in the Ilnytsia deposit under improvement of the economic situation.

Key words: bentonite clays, montmorillonite, kaolinite, beidellite, nontronite, exchange cations, bentonite number, the coefficient of swelling, Ilnytsya deposit, Transcarpathians region.

УДК 549.02:563.14:563.4

УЧАСТЬ МІКРООРГАНІЗМІВ В УТВОРЕННІ ОСАДОВИХ ПОРІД, РУД І МІНЕРАЛІВ

П. Білоніжка, Ю. Дацюк

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

Висвітлено погляди В. Вернадського про неможливість самовільного зародження живих організмів із неживих природних тіл і важливу роль мікроорганізмів у геологічних процесах, що відбуваються у верхній оболонці Землі впродовж усього геологічного часу. Зазначено, що великий прорив у вивченні мікроорганізмів в осадових утвореннях відбувся завдяки застосуванню сканувального електронного мікроскопа. У протерозойських джеспілітах, глинистих сланцях, кембрійських фосфоритах та інших давніх породах виявлено різні форми бактерій і синьо-зелені водорості, а в глауконіті з кембрійських відкладів – біоморфні наноструктури. Нині з'явився новий напрям у палеонтології – бактеріальна палеонтологія.

Під час дослідження верхньокрейдових і палеогенових відкладів Гірського Криму ми виявили коколіти у вапняках, фрагменти кремнієвих губок, діатомеї та радіолярії в кременях, коколіти, сітчасті бактеріальні утворення і фрагменти губок у фосфоритах, а також сітчасту, пластинчасту, пластівцеподібну і короткостовпчасту мікроструктури в зернистих утвореннях глауконіту. Не виключено, що ці наноструктури мають біогенну природу.

Ключові слова: В. Вернадський, мікроорганізми, сканувальний електронний мікроскоп, кремені, фосфорити, глауконіт, коколіти, діатомеї, кремнієві губки, радіолярії, біогенне мінералоутворення.

В. Вернадський у своїх наукових працях не раз висловлював і розвивав ідею про те, що життя на Землі існувало вічно – від самого початку її утворення як планети. Учений припускав, що життя існує й на інших планетах [4]. Вивчаючи життєдіяльність організмів, В. Вернадський дійшов висновку, що “за наявності безперервного біологічного обміну атомів і енергії між живими й косними (неживими) природними тілами біосфери є ціла прірва в їхній будові та властивостях. Ця відмінність – науковий факт, точніше, наукове узагальнення. Наслідком із цього є заперечення можливості існування самовільного зародження живих організмів із косних природних тіл за умов сучасних і тих, що були впродовж усього геологічного часу...” [6, с. 171].

У В. Вернадського не було сумнівів і в тому, що живі істоти, особливо мікроорганізми, відіграють величезну роль у геологічних процесах, що відбуваються у верхній оболонці Землі, тобто в біосфері.

Про вплив мікроорганізмів на геологічні процеси зазначали й інші вчені. Зокрема, М. Андрусов (1897) уважав, що нагромадження сірки й залізних руд в осадових утвореннях пов'язано з діяльністю сірко- і залізобактерій.

У 1943 р. А. Вологдін описав у залізистих кварцитах Курської магнітної аномалії круглі тілця як залізобактерії. Проте ці дані сприйняли скептично. У 1960-х роках спочатку американські, а потім російські й австралійські вчені відкрили й описали викопні мікроорганізми в кременях із докембрійських порід. Тоді вважали, що скременіння бактерій – унікальне явище. Серед мікроорганізмів були ціанобактерії (синьо-зелені водорості) [9].

Значний прорив у вивченні мікроорганізмів у давніх осадових утвореннях відбувся завдяки застосуванню під час їхнього дослідження сканувального електронного мікроскопа. З'ясували, що давні фосфорити і збагачені вуглеводневою речовиною породи (чорні сланці, бітумінозні утворення) часто переповнені скам'янілими мікроорганізмами – ціанобактеріями (рис. 1). Найбільше здивував учених високий ступінь збереженості ціанобактерій у джеспілітах і глинистих сланцях протерозойського віку та в кембрійських фосфоритах [9].

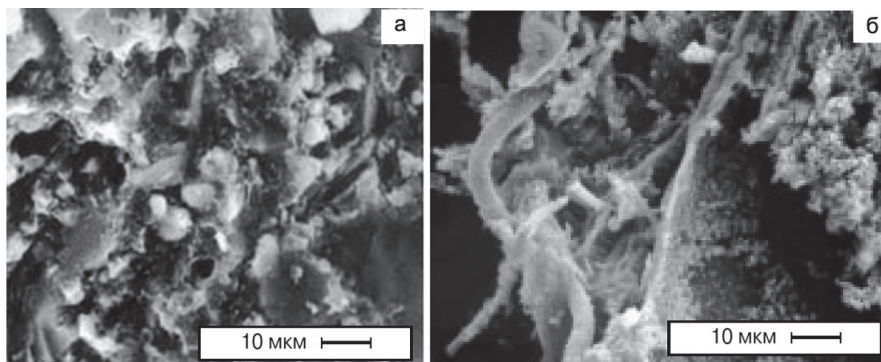


Рис. 1. Ціанобактерії у протерозойських джеспілітах (а) та кембрійських фосфоритах (б), за [9].

Експериментальними дослідженнями з'ясовано, що сучасні ціанобактерії осаджують із розчинів карбонати, фосфати і фосилізуються (кам'яніють). Цим і зумовлена їхня збереженість у породах. Раніше вчені вважали, що водорості, у яких визначально нема твердої оболонки, повинні розкладатися й не можуть зберегтися у викопному стані [9].

У процесі еволюції мікроорганізми адаптувалися до найважчих умов життя. Відомі бактерії, які існують і розмножуються за температури 65–80 °С (термофільні), у середовищі сильного засолення (галофільні), у воді, що охолоджує атомні реактори, а також за умов високого тиску (барофільні). Надзвичайна стійкість мікроорганізмів до різних чинників зовнішнього середовища зумовлює їхнє існування в донних осадах морів і океанів до глибини 11 км, на поверхні льодовиків і снігу в Арктиці й Антарктиці, високо в горах, у ґрунті пустель, в атмосфері на висоті 20 км та ін. [8].

Сучасній науці відомо близько 30 тис. видів водоростей. Серед них найбільше поширені синьо-зелені та діатомові. Їхня форма дуже різноманітна: розгалужена нитчаста, куляста, пластинчаста, циліндро-, каркасо-, кущо-, гантелеподібна тощо. Вони не мають коренів і поглинають необхідні їм елементи з води всією своєю поверхнею. Більшість водоростей – одноклітинні організми. Найдрібніші – коколітофориди – мають розмір декілька мікронів [8]. Останніми десятиріччями дослідження викопних мікроорганізмів в осадових утвореннях набуло широкого розмаху в багатьох країнах світу. З'явився навіть новий напрям у палеонтології – бактеріальна палеонтологія [9].

Нині формування багатьох різновидів пелітоморфних вапняків, фосфоритів, збагачених вуглеводнями глинистих порід за участю мікроорганізмів безсумнівне. Про це свідчать і результати наших досліджень. У пелітоморфних вапняках, кремнях і фосфоритах, поширених у верхньокрейдових і палеогенових відкладах басейну р. Бодрак (Крим), ми відшукали багато викопних мікроорганізмів [1, 3]. Зокрема, білі пелітоморфні вапняки турону (гора Кремінна) та білі й рожеві вапняки з околиці с. Трудолюбівка (турон–коньяк?) переповнені коколитами (рис. 2). У кремнях, які залягають у вигляді тонких прошарків, конкрецій і губкових горизонтів, виявлено кремнієві губки, діатомеї та радіолярії (рис. 3, 4). Примітно, що вони поширені не по всьому стратиграфічному розрізу карбонатних порід, а тільки в окремих його інтервалах. Це зумовлено тим, що вони розвивалися за умов підвищеного вмісту кремнезему в морській воді. Таке явище спричинене процесами надходження кремнію в морський басейн з гідротермальними розчинами або у вигляді вулканічного попелу [3].

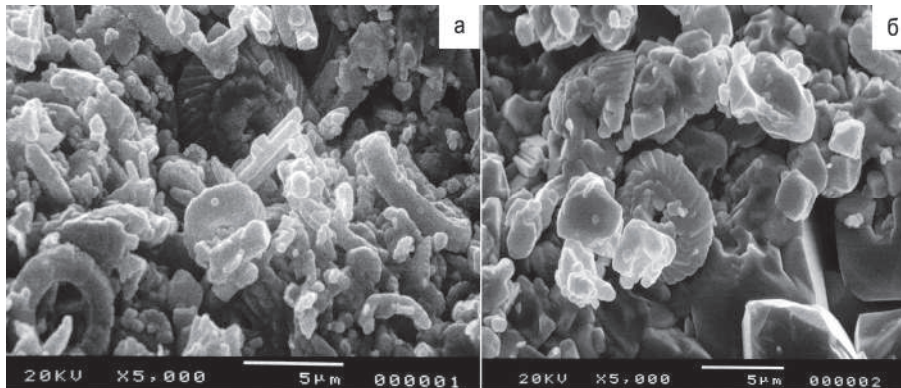


Рис. 2. Коколіти у вапняках туронського (а) і турон-коньяцького(?) (б) віку.

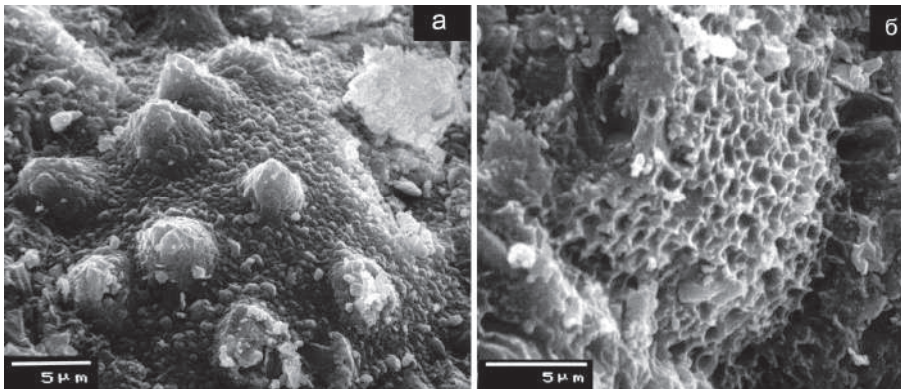


Рис. 3. Кремнієві губки (а) і радіолярії (б) із губкового горизонту маастрихту.

Викопні мікроорганізми виявлено й у фосфоритах, що залягають на розмитій поверхні мергелів маастрихтського й танетського ярусів Криму [1]. Фосфорити чорного, ясно-сірого й оранжевого кольору містять коколіти, а також сітчасті бактеріальні утворення і фрагменти губок у капілярах фосилізованих водоростей (рис. 5, 6).

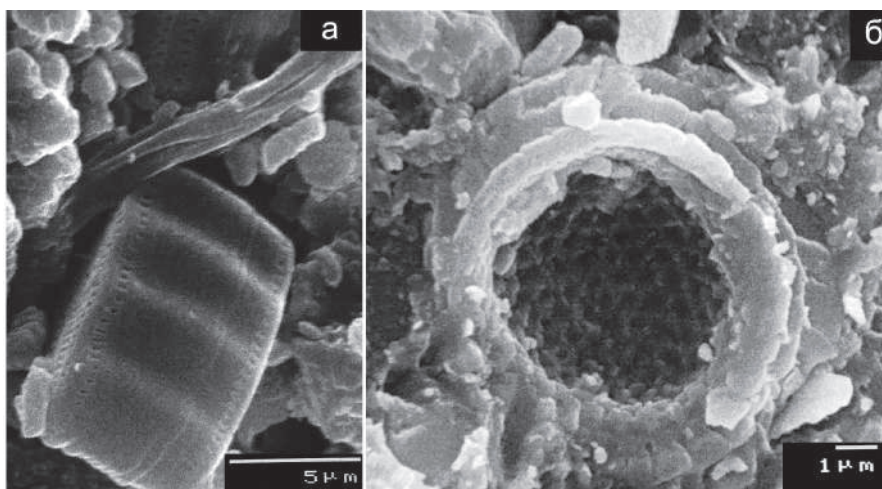


Рис. 4. Фрагмент діатомеї з прошарку кремня в мергелях сеноману (а) і коколіти з губкового горизонту мергелів маастрихту (б).

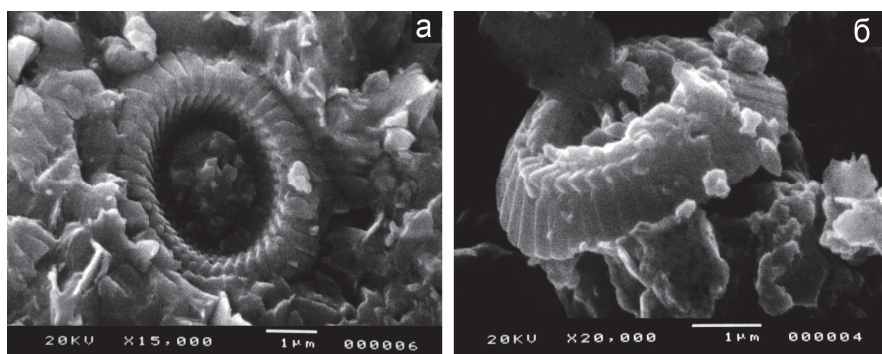


Рис. 5. Коколіти в чорних (а) і ясно-сірих (б) фосфоритах.

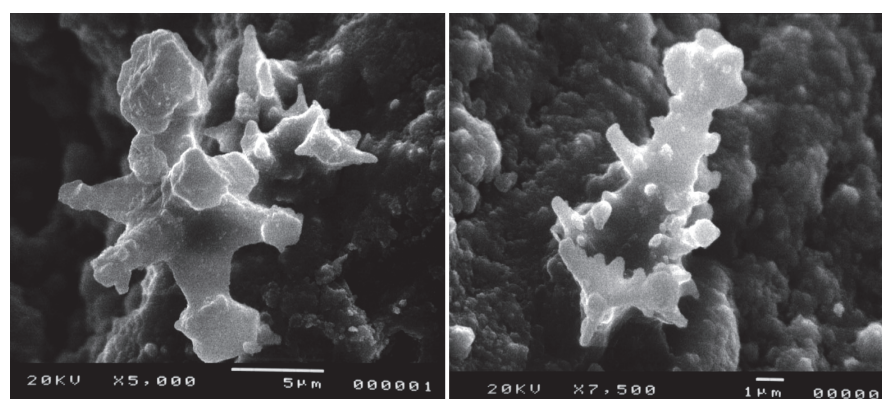


Рис. 6. Фрагменти губок у капілярах фосфатизованих водоростей.

За даними праці [10], давні фосфорити Азії сформовані за участю бентосних і планктонних мікроорганізмів, головню водоростей.

Досить цікавими виявились результати електронно-мікроскопічного вивчення мікроструктури глауконіту з палеогенових відкладів Криму [2]. Структура зернистих утворень глауконіту з поверхні сітчаста, а внутрішня – пластинчаста, пластівцеподібна, короткостовпчаста й сітчаста (рис. 7, 8). Це можуть бути мікрочастинки глауконіту або форми викопних мікроорганізмів.

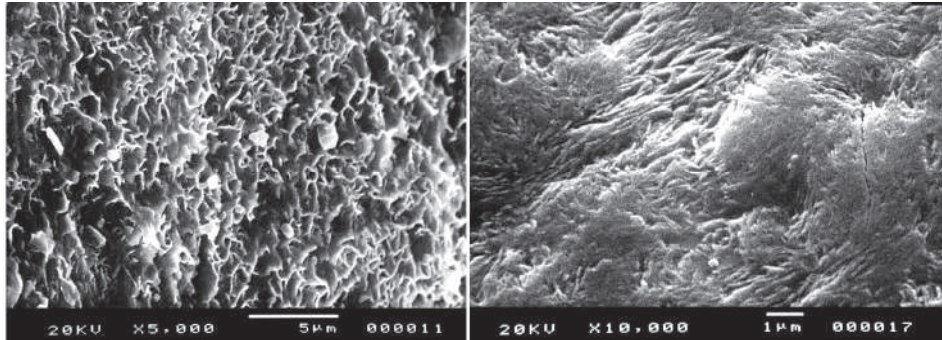


Рис. 7. Сітчасті мікроструктури поверхні глауконіту.

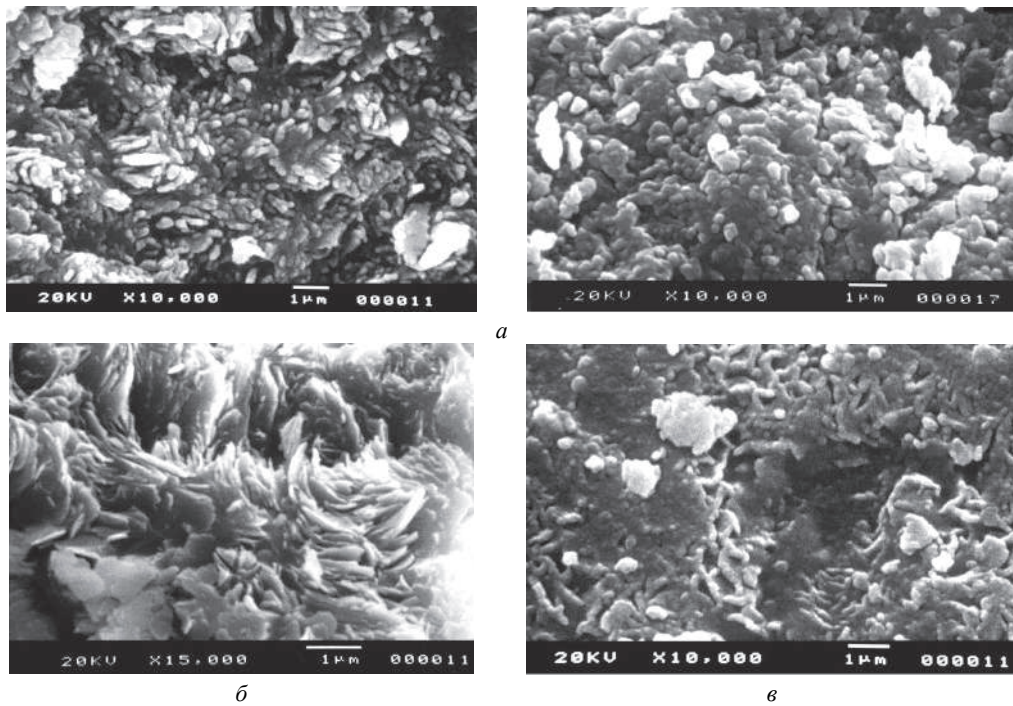


Рис. 8. Короткостовпчаста (а), пластинчаста (б) і сітчаста (в) мікроструктури глауконіту.

Зазначимо, що В. Вернадський в “Очерках геохимии” так описав формування глауконіту: “Його утворення, без сумніву, пов’язано з життям, проте характер впливу останнього точно не з’ясовано. Вплив живої речовини на утворення зерен глауконіту виявлений не тільки у факті скупчення цих останніх залишків мікроорганізмів (як, наприклад, черепашки форамініфер, голки губок, екскременти, завжди багаті життям, тощо) і в утворенні цих зерен у місцях, багатих на життя, а також у їхній будові... Зерна глауконіту містять губчасту масу органічної речовини...” [5, с. 163]. Учений зазначав, що вплив живої речовини в цих процесах, очевидно, дуже складний.

Про біогеохімічне походження шаруватих силікатів глауконіт-ілітового складу у відкладах кембрію Північного Верхояння йдеться у праці [7]. Автори зазначили, що Al-глауконіт у ядрах ханцелорій (губок) сформувався внаслідок перетворення первинного силікатного матеріалу за активної участі мікроорганізмів. Завдяки електронно-мікроскопічному вивченню Al-глауконіту виявлено низку біоморфних наноструктур, які беруть участь у будові ядер шипів ханцелорій. Зокрема, на відколі зелених глобулярних утворень добре видно типovu для глауконіту наноструктуру – примхливо зігнуті найтонші луски (або пелюстки) з рівними, іноді закругленими краями. Така наноструктура зберігається на всій площі відколу: добре видно агрегати лусочок, зібраних у пучки, що нагадують качани капусти, віяла й інші утворення. Дослідники припускають, що за життя ханцелорій порожнини їхніх шипів були заповнені органічною тканиною, а після загибелі вона стала, імовірно, сприятливим субстратом для розвитку мікроорганізмів.

У процесі вивчення викопних мікроорганізмів в осадових відкладах та їхньої ролі в утворенні осадових порід, руд і мінералів щораз більше з’являються перспективи нових досліджень стосовно участі мікроорганізмів в мінералоутворенні.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Білоніжка П. Фосфорити з палеогенових відкладів Криму / П. Білоніжка, Ю. Дацюк // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. – 2011. – Вип. 25. – С. 114–124.
2. Білоніжка П. Електронно-мікроскопічне вивчення глауконіту з палеогенових відкладів Криму / П. Білоніжка, Ю. Дацюк // Мінерал. зб. – 2013. – № 63, вип. 2. – С. 106–113.
3. Білоніжка П. Мінеральний склад і мікроструктура кременів із верхньокрейдових і палеогенових відкладів басейну р. Бодрак (Крим) / П. Білоніжка, Ю. Дацюк // Мінерал. зб. – 2014. – № 64, вип. 1. – С. 118–125.
4. Вернадский В. И. Живое вещество / В. И. Вернадский. – М. : Наука, 1978. – 358 с.
5. Вернадский В. И. Живое вещество и каолиновые алюмосиликаты / В. И. Вернадский // Очерки геохимии. – М. : Наука, 1983. – С. 161–167.
6. Вернадский В. И. Философские мысли натуралиста / В. И. Вернадский. – М. : Наука, 1988. – 520 с.
7. Гептнер А. Р. К вопросу о биохимическом происхождении слоистых силикатов глауконит-иллитового состава (кембрий, Северное Верхоянье) / А. Р. Гептнер, Т. А. Ивановская, Г. Т. Ушатинская // Литология и полезные ископаемые. – 1994. – № 1. – С. 79–91.
8. Имшенецкий А. А. Микроорганизмы / А. А. Имшенецкий // Большая советская энциклопедия. Т. 16. – М., 1974. – С. 685–687.

9. Розанов А. Ю. Ископаемые бактерии и новый взгляд на процессы осадкообразования / А. Ю. Розанов // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 10. – С. 63–67.
10. Розанов А. Ю. К проблеме генезиса древних фосфоритов Азии / А. Ю. Розанов, Е. Л. Жигалло // Литология и полезные ископаемые. – 1989. – № 3. – С. 67–82.

*Стаття: надійшла до редакції 07.09.2015
прийнята до друку 23.10.2015*

THE INVOLVEMENT OF MICROORGANISMS IN THE FORMATION OF SEDIMENTARY ROCKS, ORES AND MINERALS

P. Bilonizhka, Yu. Datsuyk

*Ivan Franko National University of Lviv,
4, Hrushevskiy St., 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: yudat@ukr.net*

The views of V. Vernadsky about the impossibility of spontaneous generation of living organisms from non-living natural bodies and of the important role of microorganisms in geological processes occurring in the upper shell of the Earth throughout geologic time are described. A major breakthrough in the study of microorganisms in sedimentary formations took place thanks to the use of a scanning electron microscope. In recent decades, the study of fossil organisms in sedimentary formations becomes widely accepted in many countries. There is even a new direction in palaeontology – bacterial palaeontology.

We found many fossil microorganisms in pelitomorphic limestones, cherts and phosphorites, which are common in Upper Cretaceous and Palaeogene sediments of Bodrak river basin (Crimea). For example, white pelitomorphic limestones of Turonian age (mountain Kreminna) and white and pink limestones from the edge of the Trudolyubivka-village (Turonian–Cognac?) are rich in coccoliths. We found silicon sponges, diatoms and radiolarians in the cherts from thin layers, nodules and from sponge horizons. It is noteworthy that they are not around the stratigraphic section of carbonate rocks, but only in some intervals. This can be explained by the fact that they have evolved in conditions of high SiO₂ content in the seawater (this is caused by the receipt of silicon in marine basin with hydrothermal solutions or in the form of volcanic ash).

We also found coccoliths, net-like bacterial formations and sponge fragments (in the capillaries of fossilized algae) in phosphorites, which overlie the eroded surface of the Maastricht and Thanet stages of Crimea.

Net-like, plate, flake-like and short-column microstructures have been found in granular glauconite formations. It is possible that these nanostructures are of biogenic nature.

The prospect of new research on the participation of microorganisms in mineral formation is increasingly appearing in the study of fossil organisms in sediments.

Key words: V. Vernadskyi, microorganisms, scanning electron microscope, chert, phosphorite, glauconite, coccolith, diatoms, silicic sponges, Radiolaria, biogenic mineral formation.

УДК 549.742.111:551.263.036:553.98(477.8)

КАЛЬЦИТ ПРОЖИЛКОВО-ВКРАПЛЕНОЇ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ У ВІДКЛАДАХ ПІВНІЧНО-ЗАХІДНОЇ ЧАСТИНИ КРОСНЕНСЬКОЇ ЗОНИ (УКРАЇНСЬКІ КАРПАТИ)

Г. Занкович, І. Наумко

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

Наведено результати вперше виконаних комплексних мінералого-геохімічних досліджень кальциту у складі прожилково-вкрапленої мінералізації нафтогазоперспективних порід Бітлянського й Турківського субпокровів північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат. Визначено вірогідне переважне надходження Ca^{2+} в мінералоутворювальну систему у формі $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_4$ головно у складі глибинного високотемпературного флюїду разом з метаном та іншими вуглеводнями, які, будучи захоплені дефектами кристалів кальциту у вигляді флюїдних включень, фіксують перебіг міграційних процесів за участю вуглеводневих сполук, що визначає нафтогазоперспективність відкладів північно-західної частини Кросненської зони.

Ключові слова: кальцит, жили, прожилки, вкраплення, флюїдні включення, осадові породи, нафтогазоносність, олігоцен, Кросненська зона, Українські Карпати.

Кальцит, сформований на післяседиментогенному етапі мінералогенезу нафтогазоносних порід, є найпоширенішим мінералом жил, прожилків і вкраплень у відкладах усіх структурно-фаціальних одиниць Українських Карпат [8, 13], тому він перебуває у центрі уваги дослідників від часу, коли отримано перші в цьому аспекті результати [9, 24]. Його наявність фіксує сліди міграції флюїдів різного генезису, які, фільтруючись по системах тріщин, з одного боку, зазнають капсулювання включеннями в новоутвореній прожилково-вкрапленій мінералізації, з іншого, – беруть участь у формуванні вуглеводневих скупчень. Отже, кальцит належить до одного з найважливіших показників процесів флюїдоперенесення речовини й механізмів заліковування мігрувальних тріщин [16].

Як індикатор нафтогазоперспективності, кальцит прожилково-вкрапленої мінералізації Кросненської зони Українських Карпат досліджено недостатньо, а в її північно-західній частині, у межах Бітлянського й Турківського субпокровів, на відміну від інших структурно-фаціальних одиниць [8, 13], його не вивчали взагалі. Це і визначає необхідність виконаних нами досліджень.

Перш ніж розглядати й обговорювати основні характеристики кальциту, отримані з застосуванням геолого-структурних, онтогенічних, загальномінералогічних, оптичних, рентгенівських, хімічних, спектральних, термобарогеохімічних-мінералофлюїдологічних, мас-спектрометричних хімічних та ізотопних методів, стисло схарактеризуємо геологічну будову району досліджень, поширення прожилково-вкрапленої мінералізації, її основні параметри та парагенезиси мінералів.

Геологічна будова північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат. Кросненська зона є не лише важливим структурним елементом Складчастих Карпат України, а й перспективною областю Карпатської нафтогазоносною провінції, яку недостатньо вивчено як щодо газоносності, так і в геологічному плані загалом. Досі тут, крім Гринявського газоконденсатного родовища, інших промислових скупчень вуглеводнів не виявлено [10]. Водночас у багатьох свердловинах спостерігали інтенсивні прояви горючого газу, подекуди з конденсатом (свердловини 1, 2, 3-Бориня, 1, 18-Бітля та низка інших) [19].

Кросненську зону поділяють на дві підзони – Турківську і Бітлянську (Сойменсько-Свидовецьку) [2, 8], підзони – на серію лусок, розділених між собою поздовжніми розривними порушеннями типу насувів. Лінії чола Кросненського покриву властива зміна орієнтації: до околиць с. Розлуч вона має субширотне простягання, звідти до Міжгір'я змінює його на субмеридіональне, а далі – знову на субширотне.

Жильно-прожилкові утворення та парагенезиси мінералів. Жильна, прожилкова і прожилково-вкраплена мінералізація значно поширена в теригенних відкладах крейдово-палеогенового віку північно-західної частини Кросненської зони як наслідок заліковування тріщин, утворених у процесі формування насувно-піднасувних структур під впливом дрейфу Панонської плити в напрямі Східноєвропейської платформи [6, 12]. Жили і прожилки субпаралельні, інколи різноорієнтовані, часто виклинюють. Їхня товщина коливається від мікроскопічної до 55 мм і більше. Кут падіння жильних утворень становить 60–80°. Структура утворень мікрозерниста, прихованокристалічна.

Як свідчать літературні дані, прожилково-вкраплені утворення Кросненської зони представлені кварцом, кальцитом, кальцит-кварцом, часто з твердими чорними бітумами [21]. Жили і прожилки, вповнені кальцитом, зазвичай, простежуються в аргілітових товщах флішових ритмів, у товщах пісковиків трапляються менше, інколи їх там узагалі нема [1, 3, 4].

Загалом же мінеральні прожилки Карпат складені кварцом, кальцитом і органічними сполуками [23] з домішками бариту, доломіту, піриту, галіту, гіпсу, халцедону [27], хлориту, часто містять у різній кількості глинистий матеріал, уламки зерен кварцу, слюди [3, 4].

Онтогенічними, мінералогічними та рентгенівськими дослідженнями виявлено [15], що в теригенних верствах (природні відслонення) Бітлянського (Волосянківська олісто-строма, Переддуклянська, Яворівська, Нижньо- і Верхньотурівська, Боринська луски) і Турківського (Яблунівська, Ропавська, Лімницька, Шум'яч-Завадівська, Гронзівська луски) субпокривів жили і прожилки складені головню кальцитом зі слідами кварцу.

Характеристика кальциту. У жильно-прожилкових утвореннях кальцит формує плямисті гніздоподібні скупчення, лінзочки та різноорієнтовані жили (до 55 мм) і прожилки, потужність яких коливається від мікроскопічних до 2–3 см, а в роздувах і більше. Представлений він кристалічно-зернистими різновидами, головню, дрібнозернистими (0,1 мм) та крупнокристалічними (> 0,1 мм). Переважають крупнокристалічні різновиди (рис. 1). Великі зерна кальциту сягають 4–6 мм. Нерідко простежуються полісинтетично здвійниковані зерна (рис. 2) і щільні агрегати (рис. 3), друзи (рис. 4), інколи – добре огранені кристали, наприклад, у прожилках Боринської луски (рис. 5).

Виявлено кальцит двох генерацій: першої – більш крупнозернистий, напівпрозорий, з жовтуватим відтінком, другої – непрозорий, молочно-білого кольору.



Рис. 1. Крупнокристалічний кальцит,
Шум'яч-Завадівська луска.
Тут і нижче мітка мірила – 1 см.



Рис. 2. Полісинтетичні двійники кальциту,
Лімницька луска.

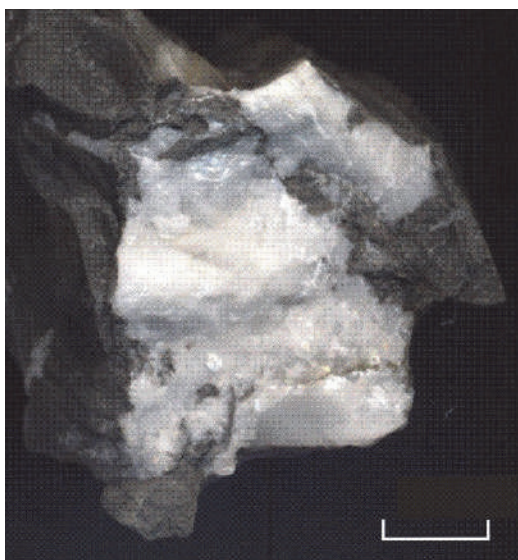


Рис. 3. Щільні агрегати кальциту, Яворівська луска.



Рис. 4. Друзи кальциту, Гронівська луска.

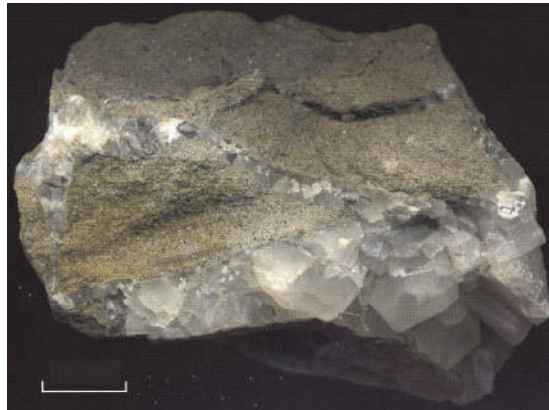


Рис. 5. Кристали кальциту, Боринська луска.

На кристалах кальциту ми визначили типові прості форми, які цілком відповідають зображеним у [28]: ромбодр $\{10\bar{1}2\}$ і призму $\{10\bar{1}0\}$ (рис. 6). Тому загалом ці добре індивідуалізовані кристали набувають ромбоедричного і призматичного габітусу, що власне й зумовлене переважним розвитком граней ромбоедра $\{10\bar{1}1\}$ (спайного) і призми $\{10\bar{1}0\}$. На гранях часто простежується штрихування росту і спайності. Спайність досконала за ромбоедром. За даними Б. Заціхи [5], на ділянках Внутрішньої зони Передкарпатського прогину та Скибової зони Складчастих Карпат еволюція зміни габітусних форм кальциту залежить, зазвичай, від глибини сучасного розміщення тектонічних тріщин (сучасного розташування прожилків), утворюючи ряд $\{10\bar{1}1\} \rightarrow \{21\bar{3}1\} \rightarrow \{40\bar{4}1\} \rightarrow \{10\bar{1}0\} + \{01\bar{1}2\}$ або $\{10\bar{1}2\}$, у якому є і скаленоедричний габітус кристалів. Отже, наші матеріали логічно вкладаються в картину, зображену на рис. 7.

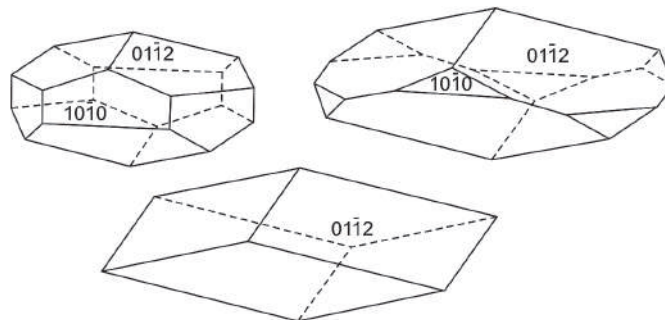


Рис. 6. Габітусні форми кристалів кальциту [28].

Широким є спектр забарвлення кальциту: від безбарвних прозорих індивідів до молочно-білих непрозорих кристалів, забарвлених у різні світлі кольори (сірий, жовтий), природа яких пов'язана з ізоморфними домішками і включеннями сторонніх речовин. Жили, виповнені крупно-дрібнозернистим, напівпрозорим, непрозорим кальцитом першої генерації з жовтуватим відтінком, перериваються поздовжніми й поперечними прожилками, містять вкраплення непрозорого молочно-білого кальциту другої генерації (Ропавська й Яблунівська луски, Волосняківська олістострома) (рис. 8, 9).

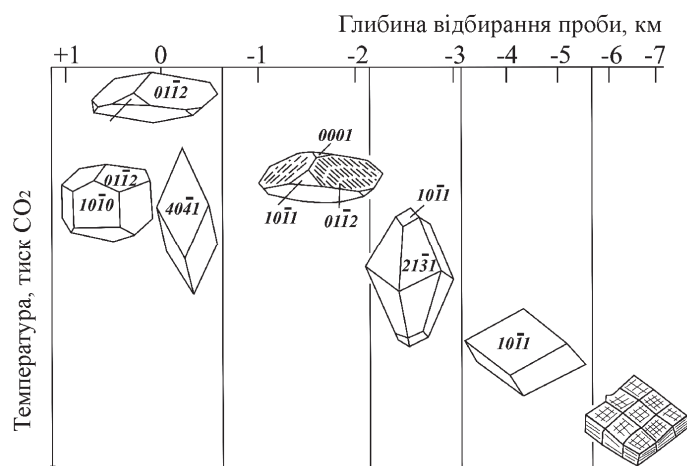


Рис. 7. Зміна габітусу кристалів кальциту із тріщинних ділянок Внутрішньої зони Передкарпатського прогину та Скибової зони Складчастих Карпат, за [5].

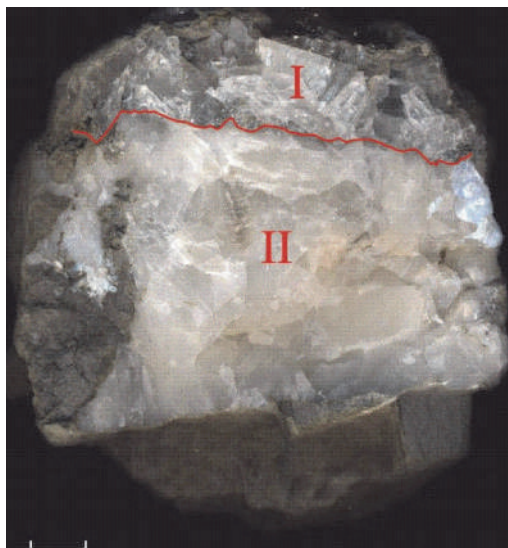


Рис. 8. Дві генерації кальциту в пісковіку, Яблунівська луска.
Кальцит-I перерваний поздовжнім прожилком кальциту-II.

Показники заломлення кальциту такі: $n_m = 1,658-1,668$; $n_p = 1,458-1,490$, густина – від 2,673 до 2,757 г/см³ [13].

За даними рентгенівського аналізу [15], кальцит різних генерацій має незначну різницю інтенсивностей* як певний показник флюїдонасиченості мігрувальних кальцитоутворювальних флюїдів (рис. 10).

* Дифрактометр ДРОН-05, аналітик Я. Яремчук, ІГГК НАН України, м. Львів.

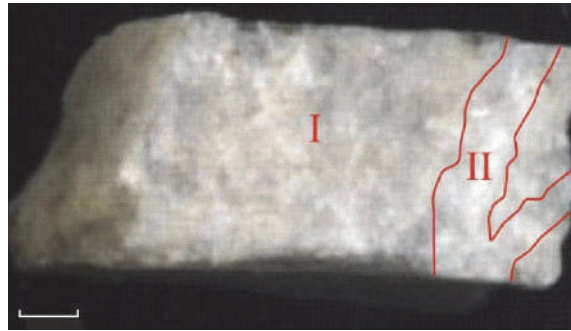


Рис. 9. Дві генерації кальциту в аргіліті, Ропавська луска. Кальцит-I перерваний поперечними прожилками кальциту-II.

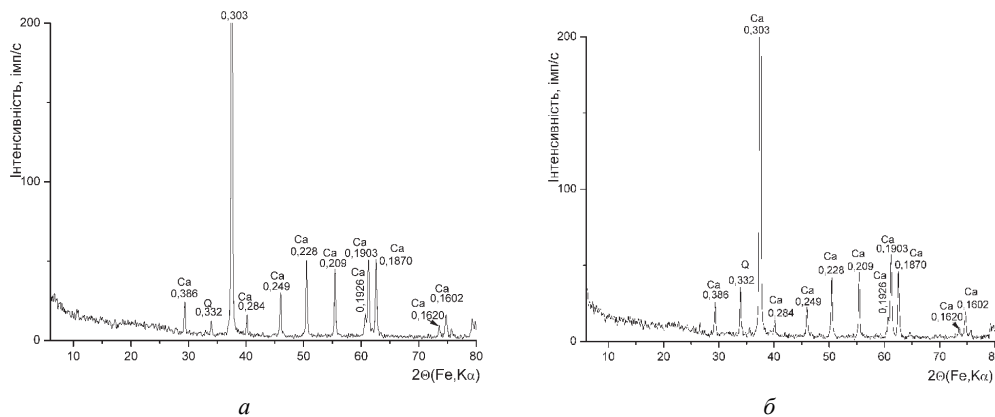


Рис. 10. Дифрактограми кальциту з Ропавської луски, проба 4/15р-г: а – першої генерації; б – другої генерації; Са – кальцит, Q – кварц (сліди).

Хімічний склад кальциту, визначений за допомогою біхроматного, фотометричного та інших методів, близький до теоретичного (табл. 1, рис. 11).

Мінерал має підвищений вміст магнезитової складової – до 1,6 % (Ропавська луска) і малий вміст родохрозитової складової – від 0,07 (Ропавська і Лімницька луски) до 0,91 % (Гронзівська луска) (рис. 12). Інколи містить домішки кварцу до 1,61 % (Ропавська луска), що підтверджено рентгенівським аналізом.

У Бітлянській підзоні, порівняно з Турківською, серед оксидів переважають SiO_2 , Na_2O і K_2O , у Турківській – FeO , Fe_2O_3 , MgO , MnO , Al_2O_3 та ін. (рис. 13).

У кальциті першої генерації переважають P_2O_5 та $\text{S}_{\text{заг}}$, а у кальциті другої – Na_2O .

Спектральний аналіз кальциту підтвердив хімічний склад кальциту (табл. 2), у якому підвищений вміст родохрозитової складової – до 0,55 мас. %. Він містить домішки Sr (до 0,27 мас. %), Ba (до 0,01 мас. %), у меншій кількості – Cr, Zr і Ti (до 0,004 мас. %).

Ізотопний склад вуглецю й кисню кальциту доволі однорідний: $\delta^{13}\text{C}$ становить від $-2,53$ до $-0,29$ ‰, стандарт PDB; $\delta^{18}\text{O}$ – від 22,57 до 26,52 ‰, стандарт SMOW; він не корелює з просторовим розташуванням прожилків у межах відслонень чи каменоломні, місцем відбирання проби, складом і віком вмісної породи [15].

Таблиця 1

Хімічний склад кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації
у відкладах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат, мас. %

Компоненти	Проби							
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	0,34	0,36	0,23	0,93	0,89	1,61	1,43	0,32
NiO ₂	0,03	0,05	0,10	0,03	0,01	0,01	0,02	0,02
Al ₂ O ₃	0,10	0,05	0,10	0,10	0,10	0,15	0,10	0,50
Fe ₂ O ₃	0,34	0,89	1,26	0,36	0,38	0,19	0,31	0,77
FeO	0,16	0,36	0,24	0,19	0,18	0,31	0,19	0,23
MnO	0,07	0,91	0,24	0,07	0,16	0,20	0,06	0,11
MgO	1,01	0,52	1,01	1,60	1,60	0,50	0,50	1,01
CaO	54,56	54,62	53,66	53,28	53,43	53,54	53,91	54,48
Na ₂ O	0,123	0,002	0,057	0,160	0,053	0,048	0,168	0,026
K ₂ O	0,037	0,002	0,019	0,008	0,008	0,007	0,027	0,029
P ₂ O ₅	0,013	0,012	0,015	0,040	0,010	0,020	0,010	0,015
S _{заг}	0,11	0,22	0,23	0,06	0,07	0,14	Н. в.	0,32
H ₂ O	0,21	Н. в.	0,17	0,12	0,04	1,02	0,19	0,09
CO ₂	43,21	42,33	42,97	42,65	42,70	42,44	43,02	42,46
Сума	100,313	100,326	100,301	99,598	99,631	100,185	99,935	100,380

Компоненти	Проби								
	9	10	11	12	13	14	15	16	17
SiO ₂	0,32	2,31	0,51	1,41	0,61	0,66	0,74	0,48	0,66
NiO ₂	0,01	0,05	0,02	0,01	0,04	0,03	0,02	0,04	0,03
Al ₂ O ₃	0,075	0,10	0,01	0,10	0,12	0,25	0,05	Н. в.	0,02
Fe ₂ O ₃	1,01	0,23	0,58	0,07	0,19	0,86	0,16	1,01	0,53
FeO	0,23	0,08	0,12	0,24	0,31	0,34	0,34	0,49	0,17
MnO	0,12	0,08	0,10	0,07	0,12	0,21	0,16	0,53	0,26
MgO	1,00	0,50	0,91	0,40	1,30	1,01	1,50	0,90	1,00
CaO	54,44	53,86	54,74	54,08	54,62	54,54	54,44	54,69	54,49
Na ₂ O	0,180	0,050	0,156	0,050	0,180	0,073	0,240	0,097	0,217
K ₂ O	0,001	0,013	0,065	0,008	0,060	0,008	0,010	0,011	0,083
P ₂ O ₅	0,010	0,020	0,010	0,035	0,012	0,015	0,012	0,012	0,010
S _{заг}	0,18	Н. в.	0,21	0,20	0,20	0,26	0,17	0,21	0,16
H ₂ O	0,07	Н. в.	Н. в.	0,14	0,23	0,06	0,24	0,22	0,32
CO ₂	42,75	42,93	42,62	43,59	42,20	41,84	42,09	41,67	41,96
Сума	100,396	100,223	100,051	100,403	100,392	100,156	100,172	100,360	99,910

Примітки: 1 – проба 1/6, луска Лімницька, с. Ільник, притока р. Завадка; 2 – проба 2/4, луска Гронзівська, с. Закіпці, р. Завадка; 3–5 – проби 4/8–4/10, луска Ропавська, с. Ропавське, притока р. Стрий; 6, 7 – проби 4/14 і 4/15, відповідно, с. Ропавське, р. Стрий; 8, 9 – проби 5/1-I та 5/1-II, відповідно, луска Яблунівська, смт Бориня, р. Стрий; 10, 11 – проби 6/5 і 6/6, відповідно, луска Боринська, с. Нижнє Висоцьке, р. Стрий; 12 – проба 7/9, луска Яворівська, с. Либохора, р. Либохірка; 13 – проба 8/9, луска, Шум'яч-Завадівська, каменоломня, м. Турка; 14 – проба 9/3, луски Нижньо- та Верхньотурівська, с. Нижній Турів, притока р. Яблунька; 15 – проба 10/1, луска Переддуклянська, між селами Волосянка і Гусний, притока р. Уж; 16, 17 – проби 11/3-I та 11/3-II, відповідно, луска Волосянківська, с. Волосянка, притока р. Уж. Аналітик Л. Білик, ІГГК НАН України. Н. в. – не визначали.

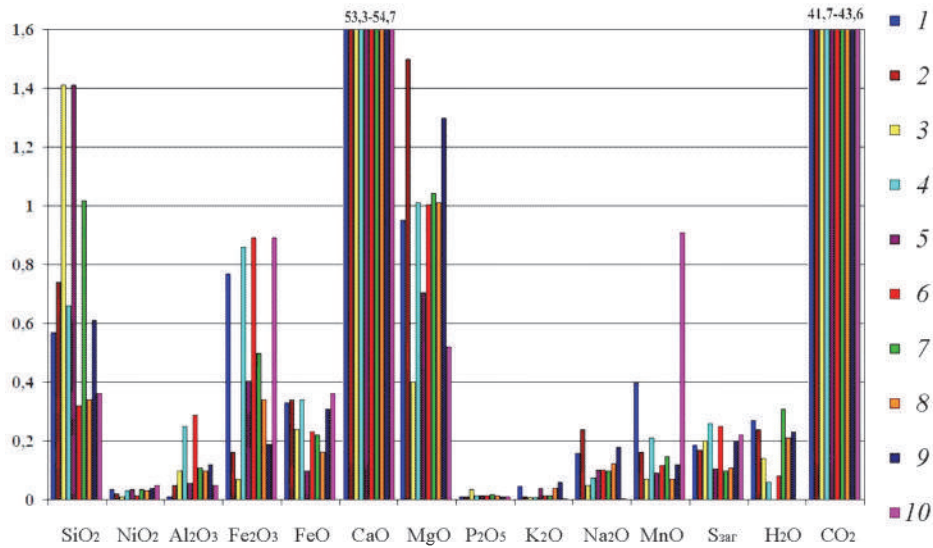


Рис. 11. Гістограма хімічного складу (мас. %) кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах північно-західної частини Кросненської зони:

1 – Волюсянківська олістострома; луски: 2 – Переддуклянська; 3 – Яворівська; 4 – Нижньо- та Верхньотурівська; 5 – Боринська; 6 – Яблунівська; 7 – Ропавська; 8 – Ліницька; 9 – Шум’яч-Завадівська; 10 – Гронзівська.

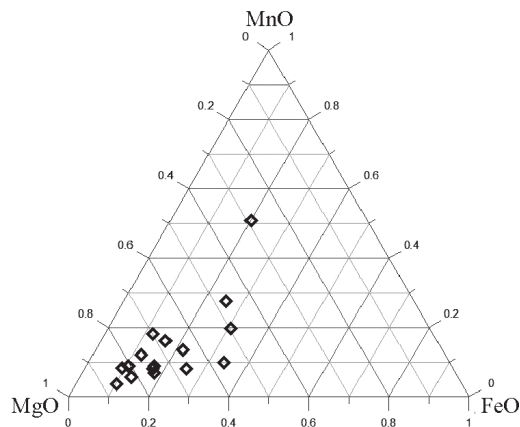


Рис. 12. Діаграма співвідношення MnO–FeO–MgO у кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації з відкладів північно-західної частини Кросненської зони.

Близькість цих значень до кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації і вмісних порід у межах Лопушнянського й Коханівського нафтових родовищ [17, 29] свідчить про подібність процесів перенесення вуглеводнів мігрувальними флюїдами та заліковування міграційних тріщин мінеральною речовиною в ході прояву вертикально-міграційних явищ, а отже, можливість формування покладів вуглеводнів у параавтохтонних відкладах флішового палеогену в зонах “ущільнених колекторів” [19].

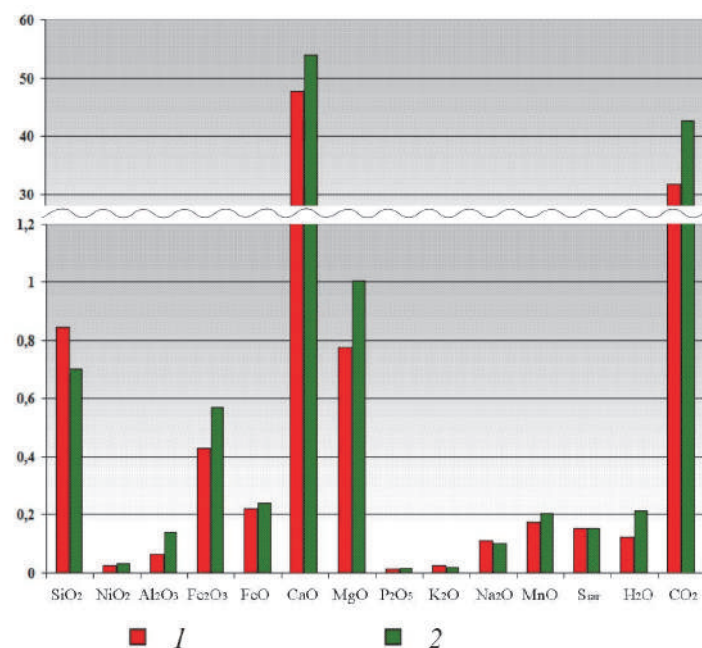


Рис. 13. Гістограма хімічного складу (мас. %) кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах Бітлянської (1) і Турківської (2) підзон Кросненської зони Українських Карпат.

Таблиця 2

Вміст мікроелементів у кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації за даними спектрального аналізу*, мас. %

Елементи	Проби			
	Яблунівська луска, с/т Бориня, р. Стрий		Волосянківська луска, с. Волосянка, притока р. Уж	
	5/1-I	5/1-II	11/3-I	11/3-II
Zr	0,001	0,004	0,003	0,003
Co	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Fe	0,42	0,55	0,42	0,42
Pb	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Be	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002
Cr	0,004	0,004	0,004	0,004
Ni	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Ti	0,002	0,003	0,002	0,003
V	< 0,003	< 0,003	< 0,003	< 0,003
Mo	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Sn	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Cu	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Ba	0,015	0,009	0,002	0,002
Sr	0,11	0,11	0,28	0,19

*Аналітик Р. Козак, ІТГК НАН України.

Генетичні особливості кальциту за даними вивчення флюїдних включень. Значення температури гомогенізації флюїдних включень у кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації північно-західної частини Кросненської зони, як засвідчують результати термометричного аналізу (термокамера конструкції В. Калюжного (до 600 °С, точність ± 2 °С), фотоапарат Canon Power Shot A550), вкладаються, головню, в інтервал 170–225 °С (у рідку фазу) (наприклад, рис. 14).

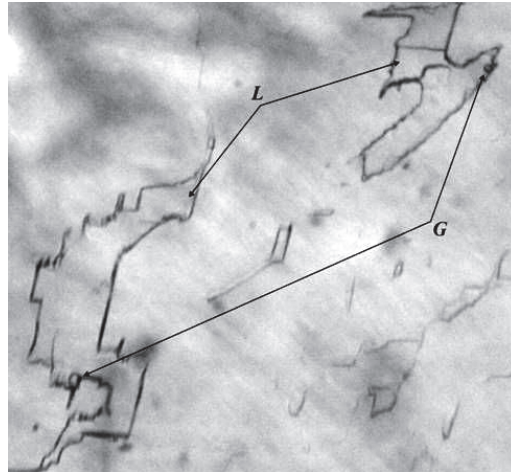


Рис. 14. Газово-рідке включення типу $L + G = 70 + 30$ у кальциті ($T_{\text{гом}} = 175$ °С, у рідку фазу) з мономінерального кальцитового прожилка у теригенних породах північно-західної частини Кросненської зони; $\times 900$.

Найпізніші включення гомогенізуються за $T = 80\text{--}105$ °С, проміжні значення температури становлять 135 °С [26]. Подібні значення отримано і за розрізом параметричних свердловин, зокрема, у св. 1-Бітля [30], де газово-рідкі включення типу $L + G = 70 + 30$ гомогенізуються за $T = 215\text{--}218$ °С (у рідку фазу), типу $L + G = 80 + 20$ у площинах залікованих тріщин – 160–185 °С, а у включеннях типу $L + G = 90 + 10$ температура гомогенізації знижується до 140 і 105 °С.

У складі летких компонентів флюїдних включень у кальциті прожилково-вкрапленої мінералізації (за даними мас-спектрометричного хімічного аналізу, аналітик Б. Сахно, ІГГГК НАН України) домінує метан (98,2–100,0 об. %) та його перші гомологи – етан (до 0,6 об. %) і пропан (до 1,8 об. %) [18, 19]. Для порівняння зазначимо, що включення у кальциті з виділень в аргілітах св. 1-Бітля (інт. 2 239–2 247 м) містять метану 91,2 об. %, пропану – 3,8, етану – 3,3, азоту – 1,7 об. % і мають високу відносну газонасиченість (12,6 Па) [30].

Отже, температура прожилково-вкрапленого мінералогенезу у відкладах північно-західної частини Кросненської зони, визначена за флюїдними включеннями у кальциті (розташованими поза зв'язком з кристалографічними елементами і площинами залікованих тріщин), відповідає значенням близько 200 °С, наближаючись до істинних унаслідок гетерогенного стану флюїдного середовища мінералоутворення, що в період вірогідного формування відкладів нафти й газу сприяло збереженню вуглеводнів у всьому стратиграфічному діапазоні продуктивних горизонтів осадового шару. У складі летких компонентів включень у кальциті виявлено лише вуглеводні (домінує метан, менше його

гомологів – етану, пропану, бутану), характерна висока газонасиченість і, відповідно, висока масова концентрація цих вуглеводневих компонентів у флюїді [18, 26].

Наведені матеріали стали передумовами для відтворення генетичних особливостей кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації власне у відкладах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат.

За даними праці [25], джерелом Ca^{2+} для утворення кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації є глибинний високотемпературний флюїд, у складі якого CaO , CO_2 і H_2O нижче 580°C утворюють “вапняне молоко” і переміщуються разом з домішковими вуглеводнями. Наявність у цій суміші CO_2 , CH_4 та інших вуглеводнів і пари H_2O (а це сполуки з низьким коефіцієнтом внутрішнього тертя) дає змогу такому полікомпонентному флюїду мігрувати на значні відстані, зокрема, у формі $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_4$, і в разі зниження температури герметично заліковувати різні за геометрією та розміром макро- й мікротріщини кальцитом, який і захоплює релікти мінералоутворювального середовища разом з метаном та іншими вуглеводнями у свої дефекти-включення. Насиченість порід накладеною прожилково-вкрапленою мінералізацією з законсервованими у кальциті флюїдними включеннями, які збагачені вуглеводневими компонентами (що засвідчує відновний характер мігравальних вуглеводневмісних флюїдів), є безпосередньою ознакою перспектив дослідженого району на вуглеводневу сировину [22]. Міграційні процеси в Карпатах інтенсифікувалися, очевидно, у проміжку між середнім і пізнім пліоценом [11] унаслідок тектонічної активізації, яка сприяла перебудові регіону та, відповідно, поновленню старих і прокладенню нових шляхів припливу флюїдів.

Отже, з'ясовано, що жильно-прожилкові утворення у породах північно-західної частини Кросненської зони, на відміну від інших частин цієї зони та інших структурно-фаціальних одиниць Українських Карпат, складені головню кальцитом. Він утворює щільні агрегати, друзи, інколи добре огранені кристали, часто трапляються полісинтетичні двійники. Виявлено дві генерації мінералу. Розмір зерен варіює від 0,1 до 4–6 мм. Кристали переважно ромбодричного і призматичного габітусу з добре вираженими гранями ромбоєдра $\{10\bar{1}1\}$ (спайного) і призми $\{10\bar{1}0\}$. На гранях часто простежується штрихування росту і спайності. Забарвлення кальциту переважно молочно-біле, з різними світлими відтінками (сірим, жовтим), інколи трапляються прозорі безбарвні або жовтуваті зерна. Хімічний склад кальциту близький до теоретичного. Мінерал має підвищений вміст магнезитової складової (до 1,6 %) і малий вміст родохрозитової (0,07–0,91 %), містить домішки кварцу (до 1,61 %), серед домішкових елементів – Sr, Ba, у меншій кількості – Cr, Zr і Ti. Ізотопний склад вуглецю й кисню кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації достатньо однорідний і не корелює з просторовим розташуванням прожилків у межах відслонень чи каменоломні, місцем відбирання проби, складом і віком вмісної породи.

Наведене свідчить про одночасове вкорінення мігравального кальцитоутворювального флюїду, що підтверджує геологічні матеріали про одноактність міграції вуглеводневмісних флюїдів у Карпатах у проміжку між середнім і пізнім пліоценом.

Як засвідчили виконані нами дослідження, прожилково-вкрапленою мінералізацією у породах північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат має суттєво кальцитовий склад. Кальцит заліковує мігравальні тріщини з формуванням жильно-прожилкових утворень у теригенних верствах олігоцену. З огляду на цей факт переважним здається надходження кальцію у мінералоутворювальну систему у формі $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_4$ саме у складі глибинного високотемпературного флюїду разом з метаном

та іншими вуглеводнями, які, будучи захоплені дефектами кристалів кальциту у вигляді флюїдних включень, фіксують перебіг міграційних процесів за участю вуглеводневих сполук. Це і визначає важливість дослідження прожилково-вкрапленої кальцитової мінералізації відкладів нафтогазоносних областей для відтворення процесів перенесення вуглеводнів мігрувальними флюїдами та заліковування міграційних тріщин мінеральною речовиною у ході прояву вертикально-міграційних явищ як передумови для виявлення перспектив нафтогазоносності автохтонного й алохтонного комплексів Передкарпаття.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Габинет М. П. Постседиментационные преобразования флиша Украинских Карпат / М. П. Габинет. – Киев : Наук. думка, 1985. – 148 с.
2. Гнилко О. М. Про зсувну зону в західній частині Українських Карпат / О. М. Гнилко // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2011. – № 3–4 (156–157). – С. 68–79.
3. Головченко Д. Мінеральний склад та поширення карбонатних утворень кросненської світи Українських Карпат / Д. Головченко, Т. Кшановська // Мінерал. зб. – 2004. – № 54, вип. 2. – С. 230–234.
4. Головченко Д. Мінеральний склад та поширення карбонатних утворень у породах кросненської світи Українських Карпат / Д. Головченко, Т. Кшановська // Мінералогія: історія, теорія і практика : міжнар. наук. конф., присвячена 140-річчю кафедри мінералогії Львівського національного університету імені Івана Франка : тези доп. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2004. – С. 14–15.
5. Зациха Б. В. Кристаллогенезис и типоморфные особенности минералов ртутного и флюоритового оруденений Украины / Б. В. Зациха. – Киев : Наук. думка, 1989. – 192 с.
6. История геологического развития Украинских Карпат / [О. С. Вялов, С. П. Гавура, В. В. Даныш и др.]. – Киев : Наук. думка, 1981. – 180 с.
7. Ізотопний склад карбону й оксигену кальциту прожилково-вкрапленої мінералізації породних комплексів північно-західної частини Кросненської зони Українських Карпат / І. М. Наумко, О. М. Пономаренко, Г. О. Занкович [та ін.] // Доп. НАН України. – 2015. – № 4. – С. 88–94.
8. Карпатська нафтогазоносна провінція / [В. В. Колодій, Г. Ю. Бойко, Л. Т. Бойчевська та ін.]. – Львів ; К. : ТОВ “Український видавничий центр”, 2004. – 390 с.
9. Краюшкін В. О. Акумуляція нафти та газу в Битківському родовищі / В. О. Краюшкін. – К. : Вид-во АН УРСР, 1961. – 92 с.
10. Крупський Ю. З. Геодинамічні умови формування і нафтогазоносність Карпатського та Волино-Подільського регіонів України / Ю. З. Крупський. – К. : УкрДГРІ, 2001. – 144 с.
11. Ладзыженский Н. Р. К вопросу о времени формирования нефтяных месторождений Карпат / Н. Р. Ладзыженский // Геол. сб. – 1961. – № 7/8. – С. 79–88.
12. Маевский Б. И. Использование минералотермобарических исследований для обоснования перспектив нефтегазоносности глубокопогруженных горизонтов (на примере Предкарпатского прогиба) / Б. И. Маевский // Изв. вузов. Нефть и газ. – 1990. – № 8. – С. 3–8.

13. Мінерали Українських Карпат. Борати, арсенати, фосфати, молібдати, сульфати, карбонати, органічні мінерали і мінералоїди / [О. І. Матковський, П. М. Білоніжка, Г. Ю. Бойко та ін.]. – Львів : Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2003. – 344 с.
14. Наумко І. Вуглеводні флюїдних включень у мінералах нафтогазоносних породних комплексів Кросненської зони Українських Карпат (стан і пріоритети досліджень) / І. Наумко, Г. Занкович // Мінерал. зб. – 2014. – № 64, вип. 1. – С. 134–154.
15. Наумко І. Поширеність і склад прожилково-вкрапленої мінералізації у теригенних відкладах північно-західної частини Кросненської зони (Українські Карпати) / І. Наумко, Г. Занкович, Я. Яремчук // Мінерал. зб. – 2013. – № 63, вип. 1. – С. 81–93.
16. Наумко І. М. Флюїдний режим мінералогенезу породно-рудних комплексів України (за включеннями у мінералах типових парагенезисів) / Наумко Ігор Михайлович : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра геол. наук. – Львів, 2006. – 52 с.
17. Наумко І. М. Ізотопний склад вуглецю й кисню кальциту прожилків та вмещаючих порід у межах Лопушніанського нафтового родовища (Українські Карпати) // І. М. Наумко, В. М. Загнітко, Ю. А. Белецька // Доп. НАН України. – 2011. – № 2. – С. 100–115.
18. О составе летучих компонентов флюидов постседиментогенных процессов перспективно газоносных геологических разрезов зоны Кросно Украинских Карпат (по включениям в минералах) / Г. О. Занкович, И. М. Наумко, И. М. Куровец [и др.] // 15 Всерос. конф. по термобарогеохимии : тез. докл.–материалы. – М. : ИГЕМ РАН, 2012. – С. 146–147.
19. Перспективи пошуків покладів вуглеводнів у відкладах олігоцену зони Кросно (Українські Карпати) / І. М. Куровець, Ю. З. Крупський, І. М. Наумко [та ін.] // Геодинаміка. – 2011. – № 2 (11). – С. 144–146.
20. Перспективи термобарометрії і геохімії газів прожилково-вкрапленої мінералізації у відкладах нафтогазоносних областей і металогенічних провінцій / Й. М. Сворень, М. М. Давиденко, В. Г. Гаєвський [та ін.] // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1994. – № 3–4 (88–89). – С. 54–63.
21. Післяседиментаційні перетворення крейдово-палеогенових відкладів Флішових Карпат / К. Деревська, І. Бубняк, А. Субботін [та ін.] // Мінерал. зб. – 2009. – № 59, вип. 1. – С. 95–104.
22. Природа вторичних газів в низкопористих коллекторах Кросненской зони Украинских Карпат / И. М. Наумко, Б. И. Писоцкий, Г. О. Занкович, Р. П. Готтих // Геология нефти и газа. – 2014. – № 6. – С. 68–74.
23. Рипун М. Б. Про орієнтування, час утворення і зв'язок з нафтоносністю мінеральних прожилків у флішових відкладах Карпат / М. Б. Рипун // Геологія і геохімія горючих копалин. – К. : Наук. думка, 1971. – Вип. 23. – С. 71–78.
24. 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.
25. Сворень Й. М. Надра Землі – природний фізико-хімічний реактор / Й. М. Сворень, І. М. Наумко // Доп. НАН України. – 2009. – № 9. – С. 138–143.
26. Флюидные включения в кальците прожилково-вкрапленной минерализации в теригенных отложениях северо-западной части Кросненской зоны Украинских Карпат / Г. О. Занкович, И. М. Наумко, Л. Ф. Телепко, Б. Э. Сахно // 16 Всерос. конф.

- по термобарогеохимии : материалы. – Иркутск : Институт географии имени В. Б. Сочавы СО РАН, 2014. – С. 30–31.
27. Флюїдний режим формування жильних утворень у різновікових відкладах української частини Складчастих Карпат / О. Д. Матвієнко, І. М. Наумко, А. М. Бубняк [та ін.] // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. – 2004. – Вип. 18. – С. 239–246.
28. Goldschmidt V. Atlas der Krystallformen. Calaverit–Cyanochorit. Band II / V. Goldschmidt. – Carl Winters Universitätsbuchhandlung Heidelberg, 1913. – 200 p.
29. Naumko I. The isotopic composition of carbon and oxygen in calcite of veinlets and host rocks within the limits of the Kokhanivka oil field (Carpathian Foredeep, Ukraine) / I. Naumko, V. Zagnitko, Yu. Belets'ka // Mineral. Mag. – 2011. – Vol. 75, N 3. – P. 1526.
30. Towards forming conditions of veinlet mineralization in sedimentary oil- and gas-bearing layers of Carpathian region (obtained by data of fluid inclusions research) / I. M. Naumko, Z. I. Kovalyshyn, J. M. Svoren' [et al.] // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1999. – N 3 (108). – С. 83–91.

*Стаття: надійшла до редакції 22.09.2015
прийнята до друку 23.10.2015*

CALCITE FROM VEINLETS AND IMPREGNATION IN THE DEPOSITS OF KROSNO ZONE NORTH-WESTERN PART (UKRAINIAN CARPATHIANS)

H. Zankovych, I. Naumko

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

The data obtained in first-time comprehensive studies of calcite of veinlet-impregnated mineralization of potentially oil- and gas-bearing rocks within Bitlya and Turka sublayers of north-western part of Krosno zone (Ukrainian Carpathians) are presented.

Calcite occurs in veins, veinlets and impregnation in the form of dense granular aggregates, druses, sometimes – of well faceted crystals, often – of polysynthetic doubles. Grain size ranges from fine-grained (0.1 mm) to coarse-crystal (4–6 mm). Crystals possess mostly rhombohedral and prismatic habit with well-defined facets of rhombohedron $\{10\bar{1}1\}$ and prism $\{10\bar{1}0\}$. Hatching of growth and cleavage is often observed on the facets. Perfect rhombohedral cleavage is exhibited. The colour of calcite is mainly milky-white light with various bright shades (gray, yellow), sometimes transparent colourless or yellowish grains occur.

The chemical composition of calcite is close to the theoretical one with increased content of magnesite component – up to 1.6 % and lower content of rodochrosite – between 0.07 and 0.91 %. Occasionally contains quartz additions up to 1.61 %, as indicated by the results of X-ray analysis. Spectral analysis confirmed the chemical composition of calcite (increased content of rodochrosite component – up to 0.55 %). Admixture elements, %: Sr – up to 0.27 and Ba – up to 0.01, Cr, Zr, and Ti – up to 0.004 and others. The isotopic composition of carbon and oxygen of

calcite is such: $\delta^{13}\text{C} = (-2.53) - (-0.29) \text{‰}$ (PDB-standard) and $\delta^{18}\text{O} = 22.57 - 26.52 \text{‰}$ (SMOW-standard). The most common temperature of homogenization of gas-liquid inclusions, which have no apparent connection with the planes of healed cracks, is 170–225 °C. As the part of volatile of fluid inclusions only hydrocarbons (methane and its homologues) have been determined, high gas saturation of fluid is observed.

This fact gives the occurrence of vein-veinlet formations in terrigenous strata of Oligocene and indicates probable supply of Ca^{2+} into the mineral-forming system mostly in the form of $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_4$ mainly as the part of deep high-temperature fluid along with methane and other hydrocarbons. They were absorbed as fluid inclusions in defects of calcite crystals and indicate the timeline of migration processes involving hydrocarbon compounds, thus providing hint as to oil- and gas-bearing prospects of deposits of Krosno zone north-western part.

Key words: calcite, veins, veinlets, impregnation, fluid inclusions, sedimentary rocks, oil- and gas-bearingness, Oligocene, Krosno zone, Ukrainian Carpathians.

УДК 551.781.4:552.122(262.5)

ОСОБЛИВОСТІ МІКРОСТРУКТУРИ ТА МІНЕРАЛЬНОГО СКЛАДУ ЕОЦЕНОВИХ ПОРІД ПІВНІЧНО-ЗАХІДНОГО ШЕЛЬФУ ЧОРНОГО МОРЯ

В. Ревер¹, Ю. Дацюк²

¹*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79060 м. Львів, Україна
E-mail: igggk@mail.lviv.ua*

²*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Грушевського, 4, 79005 м. Львів, Україна
E-mail: yudat@ukr.net*

Уперше для відкладів еоценового віку північно-західного шельфу Чорного моря проведено електронно-мікроскопічні дослідження. Виділено сім основних типів мікроструктур порід: губчасту, лускуватих агрегатів у міжзерновому просторі, матричну, ламінарну, турбулентну, комірково-доменну та доменно-губчасту. Діагностовано окремі структурні елементи: каолінітові мікроагрегати, коколіти та їхні фрагменти, нитки синьо-зелених водоростей, мікропори, мікротріщини, окремі кристали кальциту, піриту, кліноптилоліту.

Ключові слова: теригенні породи, карбонатно-глинисті породи, мікроструктура, електронно-мікроскопічні дослідження, еоцен, шельф Чорного моря.

Еоценові відклади Азово-Чорноморського регіону сьогодні набули значення як один з перспективних нафтогазоносних комплексів [1, 2], що зумовило актуальність їхнього комплексного, передусім літологічного, вивчення. Застосування сучасних прецизійних методів, зокрема рентгенодифрактометричного й електронно-мікроскопічного, виводить ці дослідження на якісно новий рівень. Знання особливостей мінерального складу та мікроструктури (розмір, форма, співвідношення складових) порід є необхідним для більш аргументованого визначення умов формування й подальших трансформацій порід під час літогенезу.

Територія досліджень розташована в межах північно-західного шельфу Чорного моря (рис. 1). Стратиграфічно відклади еоцену складені нижнім (бахчисарайський регіоярус), середнім (сімферопольський, новопавлівський, кумський регіояруси) та верхнім (альмінський регіоярус) підвідділами, які з локальними перервами залягають на відкладах нижнього палеоцену та перекриті утвореннями олігоцену [9].

Зазначимо про достатньо високий рівень загальногеологічної вивченості еоценових відкладів регіону [3, 4, 9 та ін.]. Утім, для цих осадових нашарувань донедавна була характерна певна фрагментарність літологічних, а тим більше мінералого-петрографічних досліджень. Важливим поступальним кроком у висвітленні цих питань стали праці [6–8], у яких наведено детальну літолого-петрографічну характеристику відкладів нижнього–верхнього еоцену.

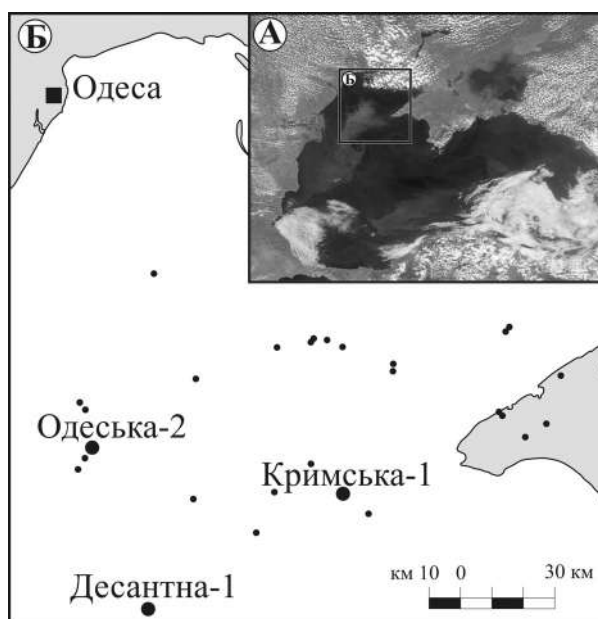


Рис. 1. Положення досліджуваного регіону (А)
та схема розміщення свердловин, за якими проводили дослідження (Б).

Нижче наведено результати вивчення мінерального складу та мікроструктурних особливостей порід еоценового віку методами рентгенодифрактометрії та електронної мікроскопії. Досліджено карбонатно-глинисті й теригенні породи з трьох свердловин – Десантна-1, Кримська-1, Одеська-2.

Рентгенодифрактометричний аналіз виконано на дифрактометрі АДП-2.0 у лабораторії рентгенівського аналізу відділу геохімії осадових товщ нафтогазоносних провінцій ПГГК НАН України (аналітик Я. Яремчук), електронно-мікроскопічний аналіз – за допомогою сканувального електронного мікроскопа JEOL JSM-T220A у лабораторії геологічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка.

На підставі виконаного аналізу, згідно з класифікацією [5], виділено сім головних типів мікроструктур порід: губчасту, лускуватих агрегатів у міжзерновому просторі, матричну, ламінарну, комірково-пакетну, турбулентну і доменно-губчасту.

Губчаста мікроструктура (рис. 2, а) утворена мікроагрегатами, які складені з лусочок гідрослюди, каолініту й монтморилоніту (див. рис. 2, з). Мікроагрегати формують однорідну дрібнокоміркову структурну сітку, що нагадує губку. Основна маса хаотичної орієнтації; у ній простежуються окремі коколіти та їхні фрагменти (див. рис. 2, б, в), залишки синьо-зелених водоростей (див. рис. 2, в), кристали кальциту (див. рис. 2, б), поодинокі зерна кварцу й польових шпатів алевропелітової розмірності.

Мікроструктуру лускуватих агрегатів у міжзерновому просторі (рис. 3, а) виявлено в теригенних породах. Каркас цих порід утворений переважно зернами кварцу алевритової розмірності. Наявні поодинокі кристали кліноптилоліту (див. рис. 3, б) і скупчення кристалів піриту (див. рис. 3, в). Матеріал пелітової фракції, складений хлоритом, гідрослюдою та монтморилонітом (див. рис. 3, з), поширений нерівномірно в міжзерновому просторі та не утворює суцільної матриці.

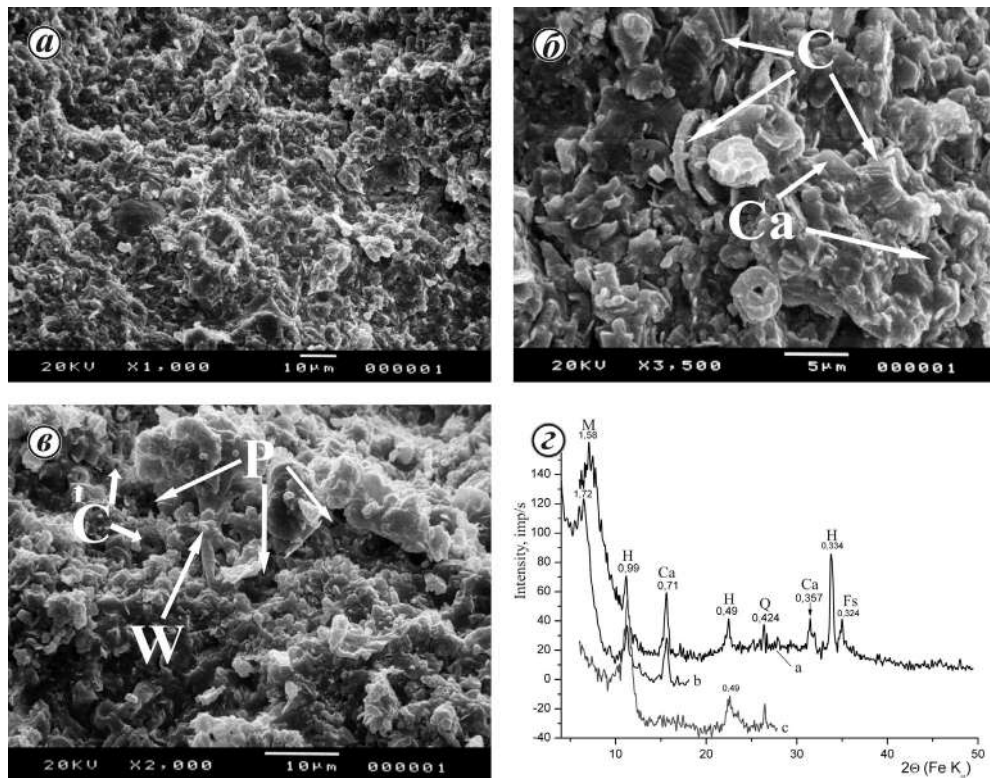


Рис. 2. Губчаста мікроструктура та її елементи

(вапнистий мергель, верхній еоцен, св. Одеська-2, гл. 1137,5 м):

a – губчаста мікроструктура; *б* – коколіти (C) та окремі кристали кальциту (Ca); *в* – коколіти та їхні фрагменти (C), залишки водоростей (W), пори (P); *г* – дифрактограма пелітової фракції (пробу декарбонатизовано; орієнтовані препарати: *a* – вихідна проба, *б* – насичена етиленгліколом, *в* – відпалена за $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$; мінерали: H – гідрослюда, M – монтморилоніт, Fs – польові шпати, Ca – кальцит, Q – кварц).

Матрична мікроструктура (рис. 4, *a*) утворена, головню, лусочками каолініту (див. рис. 4, *б*), гідрослюда та змішаношаруватими фазами (гідрослюда–монтморилоніт, хлорит–монтморилоніт) хаотичної орієнтації. В основній масі нерівномірно поширені рідкісні зерна кварцу й кальциту алевропелітової розмірності.

Для *ламінарної мікроструктури* (рис. 5, *a*) характерні орієнтація структурних елементів та значна щільність прилягання частинок. Головний структурний елемент – це ізометричні зерна кальциту пелітової розмірності. Також притаманною є домішка пластинок шаруватих диметасилікатів та утворень піриту. У зонах контакту агрегатів глинистих мінералів з мікрокристалічною карбонатною матрицею простежуються мікропори (див. рис. 5, *б*).

Турбулентна мікроструктура (рис. 6) утворена мікроагрегатами полімінерального складу (гідрослюда, хлорит, монтморилоніт, кальцит) та поодинокими зернами кварцу, рідше піриту, циркону алевропсамітової розмірності. Мікроагрегати “обтікають” теригенні зерна, утворюючи “завихрення”, які надають мікроструктурі вигляду застиглої турбулентної течії.

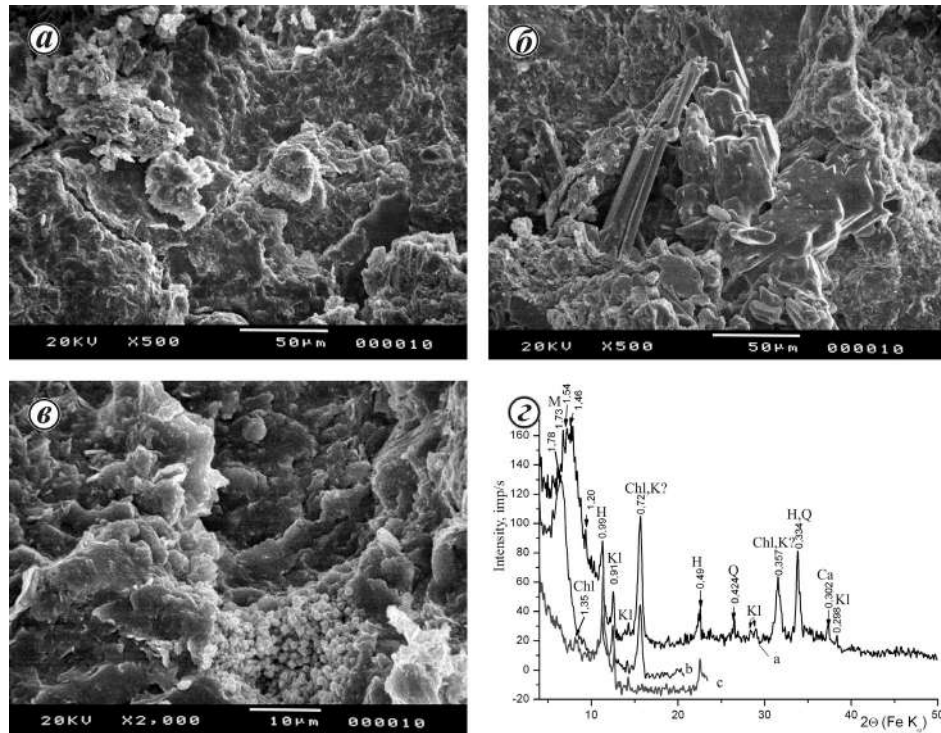


Рис. 3. Мікроструктура лускуватих агрегатів у міжзерновому просторі та її елементи (кварц-глауконітовий алевроліт, верхній еоцен, св. Одеська-2, гл. 620,1 м):

a – мікроструктура лускуватих агрегатів у міжзерновому просторі; *b* – кристали кліноптилоліту; *в* – скупчення дрібних кристалів піриту; *г* – дифрактограма пелітової фракції (орієнтовані препарати: *a* – вихідна проба, *b* – насичена етиленгліколем, *в* – відпалена за $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$; мінерали: Н – гідрослюда, Chl – хлорит, К – каолінит, М – монтморилоніт, КІ – кліноптилоліт, Са – кальцит, Q – кварц).

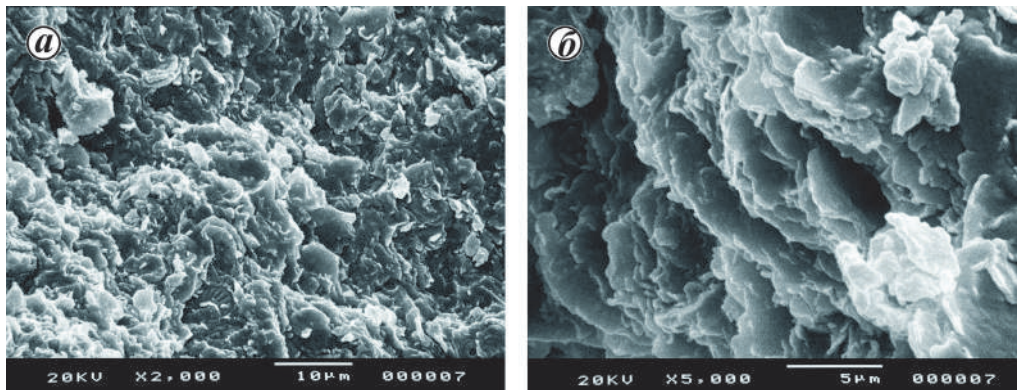


Рис. 4. Матрична мікроструктура та її елементи (вапнистий аргіліт, верхній еоцен, св. Десантна-1, гл. 2113,5 м):
a – матрична мікроструктура; *b* – каолінітові мікроагрегати.

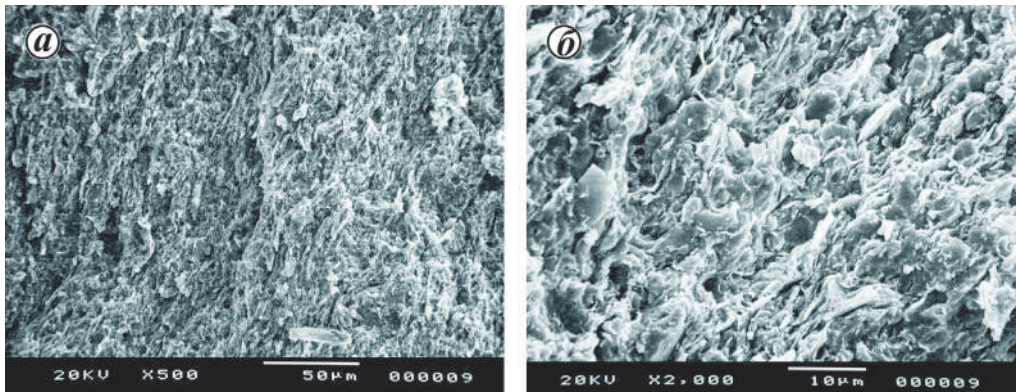


Рис. 5. Ламінарна мікроструктура та її елементи
(пелітоморфний вапняк, середній еоцен, св. Кримська-1, інт. 2000–2013 м):
a – ламінарна мікроструктура; *б* – мікропори на контакті субпаралельних агрегатів глинистих мінералів з мікрокристалічною карбонатною матрицею.

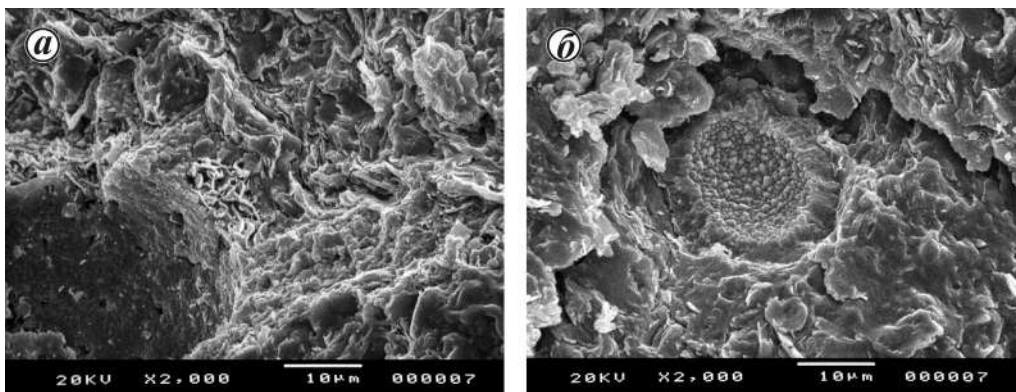


Рис. 6. Турбулентна мікроструктура та її елементи
(глинистий мергель, верхній еоцен, св. Десантна-1, гл. 2113,5 м):
a – елементи турбулентної мікроструктури; *б* – коколіт з дрібними кристалами піриту та мікροтріщина.

Комірково-доменна мікроструктура (рис. 7, *a*) сформована великими ущільненими мікроагрегатами – доменами. Домени складені лусками монтморилоніту, гідрослюди і кристалами кальциту (див. рис. 2, *з* та 7, *б*), що на контактах формують ізометричні скупчення, які рівномірно розподілені у породі. Вони утворені аксіально орієнтованими лусками каолініту й мають форму стовпців. Як домішки наявні зерна кварцу, рідше – польового шпату від псамітової до пелітової розмірності та органігенні залишки, представлені фрагментами коколітів (див. рис. 7, *б*).

Доменно-губчаста мікроструктура (рис. 8, *a*) порід утворена неорієнтованими мікроагрегатами й доменами.

Неорієнтовані мікроагрегати формують однорідну суцільну дрібнокоміркову структурну сітку, що нагадує губку. Вони сформовані пластинками гідрослюди, хлориту і монтморилоніту (див. рис. 8, *б*).

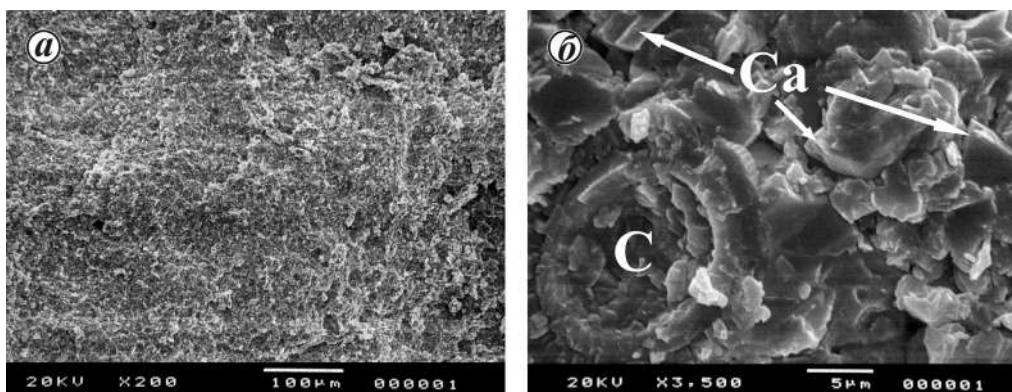


Рис. 7. Комірково-домenna мікроструктура та її елементи
(вапнистий мергель, верхній еоцен, св. Одеська-2, гл. 1137,5 м):

a – комірково-домenna мікроструктура; *b* – фрагменти коколіту (C) й окремі кристали кальци-ту (Ca) у карбонатно-глинистій основній масі.

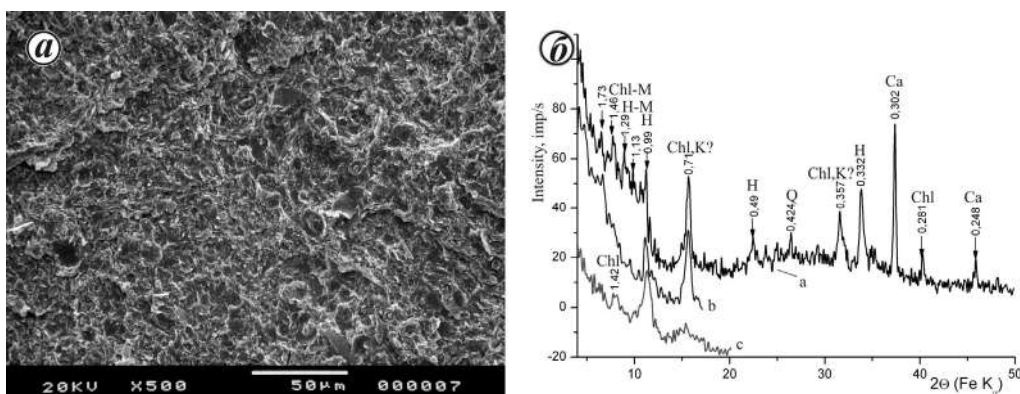


Рис. 8. Доменно-губчаста мікроструктура та її елементи
(глинистий мергель, верхній еоцен, св. Десантна-1, гл. 2113,5 м):

a – доменно-губчаста мікроструктура; *b* – дифрактограма пелітової фракції (орієнтовані препарати: *a* – вихідна проба, *b* – насичена етиленгліколом, *в* – відпалена за $T = 550$ °C; мінерали: H – гідрослюда, Chl – хлорит, K – каолінит, Ca – кальцит, Q – кварц; змішаношаруваті утворення: H-M – гідрослюда-монтморилоніт, Chl-M – хлорит-монтморилоніт).

Домени – це великі стовпоподібні мікроагрегати, які складені аксіально орієтованими лусками каолініту. Структуроутворювальними елементами також можна вважати нечисленні зерна кварцу й кальциту пелітової, рідше алевритової розмірності.

Отже, у відкладах еоцену північно-західного шельфу Чорного моря виділено сім основних типів мікроструктур порід: губчасту, лускуватих агрегатів у міжзерновому просторі, матричну, ламінарну, комірково-пакетну, турбулентну та доменно-губчасту.

Виявлено зв'язок між складом породи та її мікроструктурою. Наприклад, для теригенних утворень характерна мікроструктура лускуватих агрегатів у міжзерновому просторі, для карбонатних – губчаста, ламінарна, комірково-домenna, для глинистих – матрична, турбулентна і доменно-губчаста.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Атлас родовищ нафти і газу України. Т. 6. Південний регіон / [За ред. М. М. Іванюти]. – Львів : Центр Європи, 1998. – 224 с.
2. Геология шельфа УССР. Нефтегазоносность / [Под ред. Е. Ф. Шнюкова]. – Киев : Наук. думка, 1986. – 152 с.
3. Геология шельфа УССР. Стратиграфия (шельф и побережье Черного моря) / [Под ред. Е. Ф. Шнюкова]. – Киев : Наук. думка, 1984. – 184 с.
4. Геология шельфа УССР. Тектоника / [Под ред. Е. Ф. Шнюкова]. – Киев : Наук. думка, 1987. – 152 с.
5. Осипов В. И. Микроструктура глинистых пород / В. И. Осипов, В. Н. Соколов, Н. А. Румянцева. – М. : Недра, 1989. – 211 с.
6. Ревер В. Б. До літології нижньоеоценових відкладів північно-західного шельфу Чорного моря / В. Б. Ревер // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2012. – № 1–2 (158–159). – С. 51–60.
7. Ревер В. Б. Літологічні особливості середньоеоценових відкладів північно-західного шельфу Чорного моря / В. Б. Ревер // Геол. журн. – 2012. – № 4. – С. 62–69.
8. Ревер В. Б. Літофації та типи розрізів верхньоеоценових відкладів північно-західного шельфу Чорного моря / В. Б. Ревер // Азово-Чорноморський полігон изучения геодинамики и флюидодинамики формирования месторождений нефти и газа : 10 Междунар. конф. “Крым-2012” : сб. докл. – Симферополь, 2012. – С. 128–138.
9. Стратиграфія мезокайнозойських відкладів північно-західного шельфу Чорного моря / [П. Ф. Гожик, Н. В. Маслун, Л. Ф. Плотнікова та ін.]. – К. : ІГН НАН України, 2006. – 171 с.

*Стаття: надійшла до редакції 31.07.2015
прийнята до друку 23.10.2015*

MICROSTRUCTURE AND MINERAL COMPOSITION OF THE EOCENE ROCKS FROM THE BLACK SEA NORTH-WESTERN SHELF

V. Rever¹, Yu. Datsyuk²

¹*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NASU,
3a, Naukova St., 79060 Lviv, Ukraine
E-mail: igggk@mail.lviv.ua*

²*Ivan Franko National University of Lviv,
4, Hrushevskiy St., 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: yudat@ukr.net*

The study area is located within the North-Western shelf of the Black sea. Eocene rocks with the local breaks occur on the sediments of Lower Palaeocene and are overlapped by Oligocene rocks. We studied the mineral composition and microstructural features of Eocene carbonate-clay and terrigenous rocks from three wells by X-ray and electron-microscopic methods.

Based on the research we distinguished seven main types of microstructures of the rocks: spongy, scaly aggregates in intergranular space, matrix, laminar, turbulent, cellular-domain and domain-spongy.

Microaggregates, composed of hydromica, kaolinite and montmorillonite flakes, form spongy microstructure of the rock. Microstructure of scaly aggregates in intergranular space available in terrigenous rocks; their framework is formed mainly of quartz grains of aleuritic dimensionality. Mainly randomly oriented flakes of kaolinite, hydromica and mix-layered phases (hydromica–montmorillonite, chlorite–montmorillonite) form matrix microstructure. Oriented structural elements and considerable adjoining particles are characteristic for laminar microstructure; the main structural elements are the isometric grains of calcite of pelitic dimensionality. Turbulent microstructure is formed of polymineral aggregates (hydromica, chlorite, montmorillonite and calcite) and single grains of quartz, sometimes pyrite and zircon; microaggregates flow around clastic grains, forming a “turbulence”, which gives the microstructure the form of a frozen turbulent flow. Cellular-domain microstructure is formed of large consolidated microaggregates – domains; they are composed of montmorillonite and hydromica flakes and calcite crystals. Unoriented microaggregates and domains form domain-spongy microstructure. Microaggregates consist of hydromica, chlorite and montmorillonite plates; they form a homogeneous solid small-cellular structural grid, resembling a sponge. Domains are large column-like microaggregates, composed of axially oriented kaolinite flakes.

We discovered the connection between rock composition and its microstructure: the microstructure of scaly aggregates in intergranular space is characteristic for terrigenous rocks, spongy, laminar and cellular-domain – for carbonate rocks, matrix, turbulent and domain-spongy – for clay rocks.

We also diagnosed individual structural elements: microaggregates of kaolinite, coccoliths and their fragments, threads of blue-green algae, micropores, microcracks, individual crystals of calcite, pyrite, clinoptilolite.

Key words: terrigenous rocks, carbonate-clay rocks, microstructure, scanning electron microscopic investigations, the Eocene, the Black sea shelf.

УДК 552.52:552.1:551.432(477:292.452)

ГЕОХІМІЯ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ ПАЛЕОЦЕНОВИХ ВІДКЛАДІВ ЯРЕМЧАНСЬКОГО ГОРИЗОНТУ (СКИБОВА ЗОНА УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ)

О. Костюк

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

Досліджено поведінку розсіяних хімічних елементів в осадових породах яремчанського горизонту палеоцену Скибової зони Українських Карпат на підставі результатів напівкількісного спектрального аналізу гірських порід з використанням варіаційного, дисперсійного, кореляційного аналізів та методу головних компонентів. З'ясовано, що підвищені концентрації окремих хімічних елементів щодо кларку, а також значна дисперсія їхнього розкиду зумовлені різноманітністю форм їхнього входження до складу породи (ізоморфні домішки в теригенних мінералах, комплекси поглинання у глинистих мінералах тощо). Відмінності в умовах формування різних за складом порід яремчанського горизонту виявлені не тільки у відповідних значеннях середніх і дисперсій, а й у зафіксованих у природі зв'язках між різними розсіяними елементами. Аналіз даних геохімічної системи, де вага перших трьох факторів охоплює 57 % від загальної дисперсії (30, 16, 11 %, відповідно), дає підстави припускати, що парагенетичні сукупності елементів формувалися, головню, за умов максимального впливу першого фактора з компактною і стійкою асоціацією Cu–Ag–Ga–Sn. Асоціація Co–Nb–Ge–Ti–Mo–Pb–Cr формувалась за умов, контрольованих другим фактором, а рідкіснометалева асоціація La–Y–Ce–Be–Sc – винятково за умов впливу третього фактора.

Ключові слова: геохімія, кларк концентрації, напівкількісний спектральний аналіз, факторний аналіз, осадові породи, палеоцен, Українські Карпати.

Створена нами статистично вірогідна база даних результатів напівкількісного спектрального аналізу відкладів яремчанського горизонту Скибової зони Українських Карпат дає змогу вирішувати й моделювати геохімічні процеси походження та еволюції мікроелементів як для розшукових, так і для прикладних цілей. Проаналізовані масиви – це геохімічні системи, відмінності яких відображені не тільки у різних значеннях середніх та дисперсій, а й в існуванні певних взаємозв'язків між окремими елементами, які виявляються у вигляді певних структур геохімічних систем. Такі системи містять важливу інформацію стосовно геологічних процесів, що сформували досліджувані нами відклади. Важливими є ті структурні відмінності, що визначають специфіку геологічних процесів, завдяки яким сформовані ті чи інші геохімічні об'єкти (системи).

Аналіз праць попередників свідчить, що у ХХ ст. головні напрями досліджень геології Карпатського регіону були скеровані переважно на розшуки нафтових родовищ. Увагу приділяли вивченню геологічної будови відкладів крейди й палеоцену загалом, а детальні геохімічні дослідження порід палеоцену залишалися поза увагою. На жаль, сис-

тематичні регіональні геохімічні дослідження Скибової зони Карпатської складчастості не проводили. Окремі дослідники вивчали геохімію мікроелементів в осадових відкладах Карпат з металогенічним аналізом регіону [1–4, 7, 8, 10]. Тому, на нашу думку, для визначення умов формування епігенетичної мінералізації в осадових утвореннях палеоцену Скибової зони Карпат необхідно дослідити геохімічні властивості нижньопалеогенових відкладів та визначити зв'язок між різними стадіями перетворення порід.

Об'єктом досліджень є строкатоколірні відклади яремчанського горизонту палеоцену з вторинною рудною мінералізацією, відслонені в руслі рік Рибник, Прут, Прутець-Чимигівський, Женець та в районі с. Довге (Самбірський р-н, Львівська обл.). Метою дослідження є вивчення геохімічної поведінки парагенетичних сукупностей елементів засобами варіаційного, дисперсійного, кореляційного аналізів та спеціальних методів статистичних досліджень (варіанти багатовимірною векторного аналізу – методу головних компонентів).

Використано результати напівкількісного спектрального аналізу порід яремчанського горизонту, які розділено на певні літологічні підвиди – пісковики, вапняки, алевроліти, аргіліти. Усього проаналізовано 99 проб, серед них пісковики – 45 проб, вапняки – 30, алевроліти – 12, аргіліти – 12. Утворені таким способом вибірки є статистично вірогідними, а отримані в процесі їхнього опрацювання статистичні параметри можна використовувати для подальших узагальнень. Напівкількісні спектральні аналізи виконано в науково-дослідній спектральній лабораторії Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Результати спектрального аналізу опрацьовано за традиційними статистичними комп'ютерними програмами (STATISTICA) на базі лабораторії математичних методів у геології Львівського національного університету імені Івана Франка.

За допомогою варіаційного аналізу обчислено головні параметри розподілу хімічних елементів – середній арифметичний вміст, стандартне відхилення від середнього, дисперсію; на підставі отриманих параметрів обчислено коефіцієнт варіації v для всіх елементів кожного літологічного типу порід (Cu, Pb, Ti, Cr, Mn, Ga, Ge, Co, Ni, Ba, Be, V, Nb, Mo, Sn, Ce, Y, Zr, Ag, La, Zn, Sc) [9].

Аналіз коефіцієнтів варіації репрезентує кількісну оцінку однорідності (чи неоднорідності) досліджуваних масивів. Основні параметри розподілу елементів для окремих масивів зведені в табл. 1. Для порівняння середнього вмісту елементів у досліджуваних породах з аналогічними за складом породами в земній корі ми обчислювали кларк концентрації (КК) – співвідношення поелементних середніх до кларку цього елемента в породах відповідного складу у земній корі (табл. 2–5) [6].

Візуальний аналіз параметрів розподілу елементів у різних за складом породах свідчить про їхню відносну однорідність у сенсі як абсолютних концентрацій, так і зміни вмісту їхніх середніх значень. Значний розкид значень характерний для Ge, Ce, Cr, Y, Zr (пісковики), Ga, Ba (вапняки), Ge, Be, Cr, Y (алевроліти).

Іншою типоморфною ознакою порід є концентраційна властивість порівняно з кларковою концентрацією елемента. Визначено, що в пісковиках значення КК зменшується в ряді Mn–Cu–Sn–Nb–Ag–Mo–Ba (2 460 – для Mn, 41 – для Ba), у вапняках – Nb (160)–Co–Sn–Ba–Ag (32), в алевролітах – Mn (1 845)–Sn–Nb–Cu–Mo–Ba (37), в аргілітах – Ag (160)–Sc–Nb–Mo–Cu–Ga (9).

За винятком аномально високого вмісту Mn в алевролітах, концентраційні властивості вапняків, алевролітів та аргілітів майже однакові, чим вони значно і для більшості елементів поступаються пісковикам.

Таблиця 1

Головні параметри розподілу хімічних елементів у різних за складом літологічних типах порід

Елементи	Параметри розподілу*	Літологічні типи порід			
		пісковики (n = 45)	вапняки (n = 30)	аргіліти (n = 12)	алевроліти (n = 12)
1	2	3	4	5	6
Cu, $n \cdot 10^{-3}$ %	\bar{X}	20,12	5,50	9,80	43,20
	σ	32,79	11,10	19,60	60,70
	s^2	10,75	123	384	3 684
	ν	61	49	50	77
Pb, $n \cdot 10^{-4}$ %	\bar{X}	10,3	7,8	12,1	21,0
	σ	8,4	10,2	9,2	16,2
	s^2	71	104	85	262
	ν	123	76	138	130
Ti, $n \cdot 10^{-2}$ %	\bar{X}	34,3	20,3	38,9	52,3
	σ	17,1	19,8	20,8	29,6
	s^2	292	392	433	876
	ν	201	103	187	177
Cr, $n \cdot 10^{-3}$ %	\bar{X}	42,1	25,3	42,9	70,8
	σ	16,0	18,2	14,6	14,9
	s^2	256	331	213	222
	ν	264	166	298	478
Mn, $n \cdot 10^{-3}$ %	\bar{X}	245,7	322,1	184,5	45,3
	σ	210,7	199,2	152,2	18,8
	s^2	44 394	39 681	23 165	353
	ν	117	162	127	241
Ga, $n \cdot 10^{-3}$ %	\bar{X}	6,7	5,2	9,5	16,8
	σ	3,6	2,6	6,6	4,2
	s^2	13	7	44	18
	ν	186	200	144	400
Ge, $n \cdot 10^{-4}$ %	\bar{X}	1,17	0,87	1,30	2,20
	σ	0,36	1,18	0,20	2,30
	s^2	0,13	1,40	0,04	5,00
	ν	325	74	650	96
Co, $n \cdot 10^{-4}$ %	\bar{X}	8,0	5,7	11,4	15,2
	σ	5,1	4,5	7,1	3,2
	s^2	26	20	50	10
	ν	157	127	160	475
Ni, $n \cdot 10^{-4}$ %	\bar{X}	22,1	14,0	30,3	42,2
	σ	12,5	7,9	19,2	11,2
	s^2	156	62	369	125
	ν	177	177	158	377
Ba, $n \cdot 10^{-2}$ %	\bar{X}	4,1	5,4	3,7	4,4
	σ	2,6	2,6	1,95	1,9
	s^2	7	7	4	4
	ν	158	208	190	232

* \bar{X} – середнє значення; σ – стандартне відхилення; s^2 – дисперсія; ν – коефіцієнт варіації, %.

Продовження табл. 1

1	2	3	4	5	6
Be, $n \cdot 10^{-4}$ %	\bar{X}	1,8	1,6	1,7	3,4
	σ	2,50	0,95	0,30	1,40
	s^2	6,0	0,9	0,1	2,0
	ν	72	105	567	243
V, $n \cdot 10^{-4}$ %	\bar{X}	66,9	44,2	87,2	201,9
	σ	59,2	50,0	65,4	84,9
	s^2	3 505	2 500	4 277	7 208
	ν	113	88	133	238
Nb, $n \cdot 10^{-3}$ %	\bar{X}	9,2	4,8	11,0	12,4
	σ	6,2	5,1	8,4	2,1
	s^2	38	26	71	4
	ν	148	94	131	590
Mo, $n \cdot 10^{-4}$ %	\bar{X}	9,0	6,4	11,0	25,7
	σ	6,6	6,5	6,2	21,6
	s^2	44	42	38	467
	ν	136	98	177	118
Sn, $n \cdot 10^{-4}$ %	\bar{X}	9,2	5,9	11,9	19,2
	σ	5,70	4,90	8,90	5,95
	s^2	32	24	79	35
	ν	161	120	134	328
Ce, $n \cdot 10^{-3}$ %	\bar{X}	9,2	6,9	–	–
	σ	2,9	6,7	–	–
	s^2	8	45	–	–
	ν	317	103	–	–
Y, $n \cdot 10^{-3}$ %	\bar{X}	24,4	23,1	230,0	21,6
	σ	9,30	15,50	6,40	3,06
	s^2	86	240	41	9
	ν	262	149	359	706
Zr, $n \cdot 10^{-3}$ %	\bar{X}	31,3	21,4	30,1	20,6
	σ	14,1	15,5	13,6	5,7
	s^2	199	240	185	33
	ν	222	138	221	361
Ag, $n \cdot 10^{-5}$ %	\bar{X}	5,7	3,3	3,5	11,2
	σ	6,6	4,7	3,8	15,7
	s^2	44	22	14	246
	ν	86	70	92	71
La, $n \cdot 10^{-3}$ %	\bar{X}	2,3	3,0	–	–
	σ	1,6	4,1	–	–
	s^2	3	17	–	–
	ν	144	73	–	–
Zn, $n \cdot 10^{-3}$ %	\bar{X}	4,4	2,5	–	17,6
	σ	3,5	2,4	–	15,7
	s^2	12	6	–	246
	ν	126	104	–	112

Закінчення табл. 1

1	2	3	4	5	6
Sc, $n \cdot 10^{-3}$ %	\bar{X}	1,2	0,8	–	1,5
	σ	2,3	0,7	–	0,4
	s^2	5,0	0,5	–	0,2
	ν	52	114	–	375

Таблиця 2

Кларк концентрації хімічних елементів у пісковиках

Елемент	Середній вміст, %	Кларк у пісковиках	Кларк концентрації	Елемент	Середній вміст, %	Кларк у пісковиках	Кларк концентрації
Cu	0,020	0,0001	200,00	V	0,007	0,002	3,35
Pb	0,001	0,0007	1,47	Nb	0,009	0,0001	90,00
Ti	0,343	0,15	2,29	Mo	0,0009	0,00002	45,00
Cr	0,040	0,0035	12,03	Sn	0,0009	0,00001	90,00
Mn	0,246	0,0001	2 460	Ce	0,009	0,0092	0,97
Ga	0,007	0,001	6,70	Y	0,024	0,004	6,10
Ge	0,00012	0,00008	1,46	Zr	0,031	0,022	1,42
Co	0,0008	0,00003	26,70	Ag	0,00005	0,000001	57,00
Ni	0,00221	0,0002	11,05	La	0,002	0,003	0,77
Ba	0,041	0,001	41,00	Zn	0,004	0,002	220,00
Be	0,00018	0,00001	18,00	Sc	0,001	0,0001	12,00

Таблиця 3

Кларк концентрації хімічних елементів в алевролітах

Елемент	Середній вміст, %	Кларк в алевролітах	Кларк концентрації	Елемент	Середній вміст, %	Кларк в алевролітах	Кларк концентрації
Cu	0,0098	0,0001	98,00	V	0,0087	0,002	4,35
Pb	0,00121	0,0007	1,725	Nb	0,011	0,0001	110,00
Ti	0,3892	0,15	2,59	Mo	0,0011	0,00002	55,00
Cr	0,043	0,0035	12,28	Sn	0,00119	0,00001	119,00
Mn	0,1845	0,0001	1 845,00	Ce	0,0098	0,0092	1,06
Ga	0,0095	0,0012	7,91	Y	0,23	0,004	57,50
Ge	0,00013	0,00008	1,63	Zr	0,0301	0,022	1,36
Co	0,00114	0,00003	38,00	Ag	0,000035	0,000001	35,00
Ni	0,00303	0,0002	15,15	La	0,0026	0,003	0,87
Ba	0,0372	0,001	37,20	Zn	0,0068	0,0016	4,25
Be	0,00017	0,00001	16,90				

Отже, підвищені концентрації окремих елементів, а також значна дисперсія розкиду їхніх значень зумовлені різноманітністю їхнього входження у склад породи (ізоморфні домішки в теригенних мінералах, комплекси поглинаннях у глинистих мінералах тощо).

Адсорбційна властивість тонкоуламкових порід залежить, передусім, від вмісту в породі глинистих мінералів – головних концентраторів розсіяних елементів. Для кількісної оцінки таких міркувань доцільно виконати статистичне порівняння розподілу вмісту хімічних елементів. Оскільки розподіл більшості елементів відрізняється від нормального закону (розподіл розсіяних елементів у породі контрольований, зазвичай, логнор-

мальним та іншими законами), то достатньо обмежитися перевіркою гіпотези щодо середнього вмісту за допомогою критерію Пірсона χ^2 за такою формулою [5]:

$$\chi^2 = (x_1 - x_2)^2 / ((s_1^2/n_1) + (s_2^2/n_2)),$$

де $x_{1,2,i}$ – середній вміст елементів для порівнюваних масивів; $s_{1,2,i}^2$ – дисперсія розподілу елементів у порівнюваних масивах; $n_{1,2,i}$ – кількість проб у порівнюваних вибірках.

Таблиця 4

Кларк концентрації хімічних елементів у вапняках

Елемент	Середній вміст, %	Кларк у вапняках	Кларк концентрації	Елемент	Середній вміст, %	Кларк у вапняках	Кларк концентрації
Cu	0,0055	0,0004	13,75	V	0,00442	0,002	2,21
Pb	0,00078	0,0009	0,87	Nb	0,0048	0,00003	160,00
Ti	0,2034	0,04	5,08	Mo	0,000637	0,00004	15,92
Cr	0,0250	0,0011	23,00	Sn	0,000593	0,00001	59,30
Mn	0,3221	0,11	2,92	Ce	0,0069	0,0011	6,27
Ga	0,0052	0,0004	13,00	Y	0,0231	0,003	7,70
Ge	0,000087	0,00002	4,35	Zr	0,0214	0,0019	11,26
Co	0,000568	0,00001	56,80	Ag	0,000032	0,000001	33,00
Ni	0,0014	0,002	0,70	La	0,003	0,0001	30,00
Ba	0,0538	0,001	53,80	Zn	0,0025	0,002	1,25
Be	0,00016	0,00001	16,00				

Таблиця 5

Кларк концентрації хімічних елементів в аргілітах

Елемент	Середній вміст, %	Кларк в аргілітах	Кларк концентрації	Елемент	Середній вміст, %	Кларк в аргілітах	Кларк концентрації
Cu	0,0432	0,0045	9,60	V	0,0202	0,013	1,55
Pb	0,0021	0,002	1,05	Nb	0,0124	0,0011	11,27
Ti	0,5233	0,46	1,13	Mo	0,00257	0,00026	9,88
Cr	0,071	0,009	7,86	Sn	0,0019	0,0006	3,16
Mn	0,0453	0,085	0,53	Ce	0,005	0,006	0,83
Ga	0,0168	0,0019	8,84	Y	0,0216	0,0026	8,30
Ge	0,00022	0,00016	1,37	Zr	0,0206	0,016	1,28
Co	0,0015	0,0019	0,78	Ag	0,00011225	0,0000007	160,35
Ni	0,0042	0,0068	0,61	La	0,0012	0,0092	0,13
Ba	0,0444	0,058	0,76	Zn	0,0176	0,095	0,18
				Sc	0,0015	0,00013	11,53

Припущення про рівність середніх для рівня значимості $\alpha = 0,05$ (95 % ймовірність) відкидають, якщо обчислені значення χ^2 перевищують гранично допустиме 3,84. Попарне порівняння параметрів розподілу окремих елементів у різних за складом породах дає підстави визначати характер геохімічних відмінностей порід. У цьому разі значення $\chi^2 \geq 3,84$ [5] свідчать про суттєві відмінності середніх. Ранжуючи обчислені значення критерію χ^2 Пірсона від максимальних до мінімальних, отримуємо ряди елементів, за якими порівнювані масиви суттєво відрізняються, тобто вони є елементами-індикаторами для того чи іншого типу порід.

Результати такого порівняння порід з обчисленням критерію Пірсона χ^2 наведено у табл. 6. Ці дані дають підстави окреслити типоморфні (розпізнавальні) ряди елементів (ідеться про елементи, для яких $\chi^2 \geq 3,84$).

Таблиця 6

Ряди варіаційних відмінностей у розподілі елементів у різних літологічних типах порід (за даними аналізу функції χ^2 Пірсона)

Елементи	Породи*, порівнювані за значенням функцій χ^2 ($\chi^2_{0,05} = 3,84$)					
	П–В	П–Ал	П–Ар	В–Ал	В–Ар	Ал–Ар
Cr	17,1 П**	0,02	34,4 Ар	10,8 Ал	70,2 Ар	21,4 Ар
Ni	11,8 П	0,2	29,1 Ар	8,1 Ал	64,0 Ар	3,4
Nb	11,3 П	0,5	8,7 Ар	5,7 Ал	47,7 Ар	0,3
Ti	10,0 П	0,5	13,0 Ар	17,1 Ал	32,4 Ар	7,0 Ар
Cu	7,9 П	1,9	–	0,5	4,6 Ар	3,3
Zr	7,8 П	0,1	15,9 Ар	3,2	0,1	5,0 Ал
Sn	7,1 П	1,0	–	4,9 Ал	4,4 Ар	1,3
Zn	6,0 П	–	8,4 Ар	–	11,0 Ар	–
Ba	5,4 В	0,3	–	5,2 Ал	1,8	0,4
Ga	4,5 П	1,6	57,0 Ар	4,8 Ал	207,1 Ар	13,1 Ар
Co	4,2 П	1,5	36,8 Ар	6,7 Ал	60,2 Ар	2,9
Ag	3,4	2,2	15,1 Ар	0,02	2,5	2,4
V	3,2	0,9	26,8 П	4,2 Ал	36,3 Ар	13,7 Ар
Ce	3,2	–	–	–	–	–
Mo	2,8	1,0	7,0 Ар	4,6 Ал	9,2 Ар	5,1 Ар
Mn	2,5	1,3	39,5 Ар	9,8 В	56,5 В	9,9 Ал
Ge	1,8	–	–	3,4	8,5 Ар	1,9
Pb	1,2	0,4	4,9 Ар	1,7	6,9 Ар	2,7
Sc	1,2	–	–	–	12,2 Ар	–
La	0,8	–	–	–	–	–
Be	0,2	0,1	–	0,3	16,2 Ар	16,3 Ар
Y	0,17	0,4	–	0,001	0,3	0,5

*П – пісковики; В – вапняки; Ал – алевроліти; Ар – аргіліти.

**Півжирним шрифтом виділено значення функцій χ^2 , яке перевищує $\chi^2_{0,05} = 3,84$.

Пісковики–вапняки: Cr–Ni–Nb–Ti–Cu–Zr–Sn–Zn–Ba–Ga–Co. Усі елементи, за винятком Ba, тяжіють до пісковиків, тобто вміст цих елементів у пісковиках спричиняє статистичну різницю середніх за умови порівняння пісковиків і вапняків.

Пісковики–алевроліти: усі обчислені критерії $\chi^2 < 3,84$, тобто за середнім вмістом ці породи зовсім не відрізняються. Це, можливо, пов'язано з тісними фаціальними переходами пісковик–алевроліт, за якого алевроліти не завжди можна чітко діагностувати, а також з їхнім утворенням протягом єдиного циклу седиментогенезу.

Пісковики–аргіліти: Ga–Mn–Co–Cr–Ni–V–Zr–Ag–Ti–Nb–Be–Zn–Mo–Pb. Різниця середніх мотивована підвищенням вмістом практично всіх елементів в аргілітах. Тільки Mn і V переважають у пісковиках.

Вапняки–алевроліти: Ti–Cr–Mn–Ni–Co–Nb–Ba–Sn–Ga–Mo–V. Це елементи діорит-базитової та рідкіснометалевої асоціації. Елементи-індикатори сконцентровані, головню, в алевролітах, винятком є лише Mn.

Вапняки–аргіліти: Ga–Cr–Ni–Co–Mn–Nb–V–Ti–Be–Se–Zn–Mo–Ge–Pb–Cu–Sn. У цій групі порід домінують елементи у класі концентрації елементів є аргіліти. Тільки Mn тяжіє до вапняків.

Алевроліти–аргіліти: Cr–Be–V–Ga–Mn–Ti–Mo–Zr–Mn–Sr. Переважають в алевролітах, проте інші елементи притаманні аргілітам.

Для геохімії розсіяної у породах міді характерний однорідний розподіл у всіх породах з незначними середніми концентраціями та мінімальними дисперсійними параметрами. Зафіксовано незначне підвищення її ролі в пісковиках.

Відмінності в умовах формування різних за складом порід яремчанського горизонту виявлені не лише у відповідних значеннях середніх і дисперсій, а й у зафіксованих у природі зв'язках між різними розсіяними елементами.

Опис залежності між компонентами геохімічних систем можна виконати за допомогою кореляційного аналізу, який фіксує, як вміст одного елемента впливає на зміну концентрації інших елементів.

Результати кореляційного аналізу (матриці парних коефіцієнтів кореляції) наведено у табл. 7. У ній також окреслено значимі коефіцієнти (рівень значимості $\alpha = 0,05$), перевищення яких емпіричними коефіцієнтами свідчить про наявність значимих кореляційних зв'язків між елементами, що утворюють парагенетичну асоціацію.

Таблиця 7

Результати кореляційного аналізу елементів мідистих порід з яремчанського горизонту (за 55 пробами)

Пари елементів	Значення кореляції	Пари елементів	Значення кореляції	Пари елементів	Значення кореляції
1	2	3	4	5	6
Cu–Pb	0,34	Pb–Ga	0,39	Ti–Be	0,19
Cu–Ti	0,11	Pb–Ge	0,07	Ti–V	0,48
Cu–Cr	0,29	Pb–Co	0,15	Ti–Nb	0,81
Cu–Mn	–0,27	Pb–Ni	0,16	Ti–Mo	0,28
Cu–Ga	0,37	Pb–Ba	–0,01	Ti–Sn	0,53
Cu–Ge	0,09	Pb–Be	–0,09	Ti–Ce	0,29
Cu–Co	0,06	Pb–V	0,52	Ti–Y	0,23
Cu–Ni	0,06	Pb–Nb	0,37	Ti–Zr	0,38
Cu–Ba	–0,11	Pb–Mo	0,16	Ti–Ag	0,19
Cu–Be	–0,05	Pb–Sn	0,44	Ti–La	0,24
Cu–V	0,55	Pb–Ce	–0,12	Ti–Zn	0,27
Cu–Nb	0,10	Pb–Y	0,12	Ti–Sc	0,22
Cu–Mo	0,23	Pb–Zr	0,08	Cr–Mn	–0,37
Cu–Sn	0,55	Pb–Ag	0,32	Cr–Ga	0,64
Cu–Ce	–0,13	Pb–La	0,20	Cr–Ge	0,77
Cu–Y	–0,12	Pb–Zn	0,09	Cr–Co	0,54
Cu–Zr	–0,09	Pb–Sc	–0,01	Cr–Ni	0,49
Cu–Ag	0,81	Ti–Cr	0,66	Cr–Ba	–0,12
Cu–La	–0,27	Ti–Mn	–0,26	Cr–Be	0,05
Cu–Zn	0,01	Ti–Ga	0,59	Cr–V	0,72
Cu–Sc	0,07	Ti–Ge	0,56	Cr–Nb	0,57
Pb–Ti	0,35	Ti–Co	0,39	Cr–Mo	0,34
Pb–Cr	0,37	Ti–Ni	0,35	Cr–Sn	0,75
Pb–Mn	–0,23	Ti–Ba	–0,20	Cr–Ce	0,23

Закінчення табл. 7

1	2	3	4	5	6
Cr–Y	0,14	Mn–Sn	–0,41	Ga–Mo	0,50
Cr–Zr	0,41	Mn–Ce	0,13	Ga–Sn	0,81
Cr–Ag	0,31	Mn–Y	0,08	Ga–Ce	–0,12
Cr–La	–0,02	Mn–Zr	0,11	Ga–Y	–0,06
Cr–Zn	0,30	Mn–Ag	–0,33	Ga–Zr	0,07
Cr–Sc	0,23	Mn–La	0,04	Ga–Ag	0,52
Mn–Ga	–0,46	Mn–Zn	–0,30	Ga–La	–0,11
Mn–Ge	–0,27	Mn–Sc	–0,03	Ga–Zn	0,31
Mn–Co	–0,40	Ga–Ge	0,43	Ga–Sc	0,18
Mn–Ni	–0,40	Ga–Co	0,55	Ce–Y	0,53
Mn–Ba	0,06	Ga–Ni	0,35	Ce–Zr	0,17
Mn–Be	0,08	Ga–Ba	–0,04	Ce–Ag	–0,27
Mn–V	–0,37	Ga–Be	0,03	Ce–La	0,35
Mn–Nb	–0,28	Ga–V	0,73	Ce–Zn	0,06
Mn–Mo	–0,14	Ga–Nb	0,48	Ce–Sc	0,57

Попередній аналіз кореляційних матриць підтверджує складність кореляційних зв'язків між елементами системи, а також їхню високу структурну організованість (значна кількість кореляційних зв'язків, сила яких перевищує критичне значення $r_{0,05, n}$). Ось чому за таких умов важко побудувати закінчену геохімічну картину лише на підставі парних коефіцієнтів кореляції. Для отримання повної й вірогідної інформації щодо особливостей поведінки геохімічних елементів під час формування порід яремчанського горизонту необхідно залучити деякі спеціальні методи структурного аналізу кореляційних матриць. Найпридатнішим у цьому разі є метод головних компонентів – один з ефективних варіантів факторного аналізу.

Факторний аналіз – це метод багатовимірної математичної статистики. Як і багато інших методів аналізу багатовимірних даних, факторний аналіз спирається на гіпотезу, що спостережувані змінні величини є непрямим проявом невеликої кількості деяких прихованих факторів. Отже, факторний аналіз – це сукупність моделей і методів, скерованих на виявлення й аналіз прихованих (латентних) залежностей між спостережуваними змінними. У контексті завдань розпізнавання спостережуваних змінних, зазвичай, є ознаки об'єктів. У факторному аналізі наголошують на виявленні ваги кожної факторної ознаки, що впливає на кінцевий результат і кількісну оцінку чистого впливу цього фактора за умови елімінування. У нашому конкретному випадку фактори – це певні геологічні процеси, які конкретно впливали на формування й подальшу еволюцію досліджуваних геохімічних систем.

Вихідними матеріалами після проведення факторного аналізу є матриці оцінок факторних навантажень для окремих ознак (концентрацій елементів), трансформовані в ортогональні діаграми розміщених ознак у полі основних факторів. Через те, що коефіцієнти факторних навантажень розподілені за законом, аналогічним до коефіцієнтів кореляції (що є базою для розрахунків факторного аналізу), їхню значимість також оцінюють за допомогою відомого критерію Стьюдента–Фішера, тобто $w_{0,05, n} = r_{0,05, n}$. Елементи, що однаково реагують на дію конкретних факторів, у факторному полі утворюють компактні групи асоціативно пов'язаних між собою елементів. Крім матриці оцінок факторних навантажень, розраховують також значення конкретних факторів для окремих спостережень (проб). Ця процедура є першим кроком для генетичної інтерпре-

тації факторів (процесів). Для цього треба обрати спостереження (проби), для яких вплив фактора (-рів) є максимальним та мінімальним (+, -). Вибравши ці проби та залучивши додаткову інформацію, можна з достатньо високою ймовірністю проінтерпретувати геологічну природу того чи іншого фактора.

Ще одним вагомим показником є величина V_1 – вага фактора, що відображає загальний внесок фактора в загальну мінливість системи (подають у відсотках). Аналіз цього аспекту дає змогу впевнитися в тому, що інтенсивність впливу кожного наступного фактора зменшується, а вплив перших трьох основних факторів охоплює 70–80 % від загальної мінливості системи, що статистично достатньо для висновків та узагальнень. Окрім того, фактори з незначимими значеннями V_1 практично не підлягають генетичній (понятійній) інтерпретації.

Матриці оцінок факторних навантажень, матриці власних значень факторів для окремих спостережень, а також діаграми групування ознак і спостережень у полі основних факторів наведені у табл. 8, 9 і на рисунку. Зазначимо, що під час факторного аналізу проаналізовано загальну вибірку з 55 проб порід яремчанського горизонту без виділення окремих літологічних різновидів. Це дало підстави проаналізувати потужніший масив даних і виділити типоморфні ознаки цілого стратиграфічного підрозділу.

Таблиця 8

Матриця оцінок факторних навантажень і вектор величини V_1

Елементи	Фактори		
	перший	другий	третій
Cu	0,77	-0,13	-0,19
Pb	0,47	-0,02	0,19
Ti	0,39	0,34	0,61
Cr	0,60	0,21	0,60
Mn	-0,47	0,10	-0,27
Ga	0,78	0,02	0,35
Ge	0,36	0,28	0,62
Co	0,30	0,03	0,67
Ni	0,17	0,07	0,70
Ba	-0,05	0,05	-0,22
Be	0,09	0,87	-0,25
V	0,80	-0,05	0,36
Nb	0,34	0,12	0,67
Mo	0,45	0,10	0,16
Sn	0,84	0,08	0,35
Ce	-0,15	0,81	0,18
Y	-0,16	0,71	0,15
Zr	-0,13	-0,05	0,69
Ag	0,84	-0,17	-0,17
La	0,29	0,47	0,32
Zn	0,07	-0,03	0,63
Sc	0,28	0,85	-0,20
V_1	30,98	15,24	10,85

Аналіз наведених даних дає підстави говорити про певну “аморфність” вивченої геохімічної системи. Вага перших трьох факторів охоплює 57 % від загальної дисперсії системи (30, 16 та 11 %, відповідно).

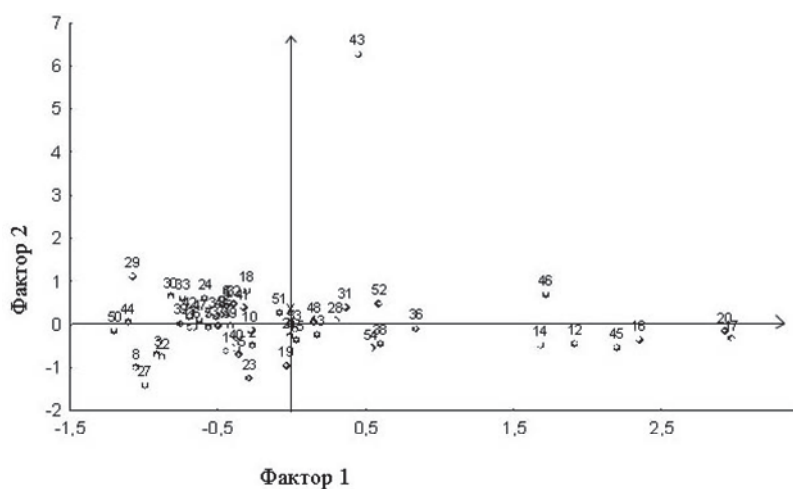
Таблиця 9

Власні значення першого–третього факторів

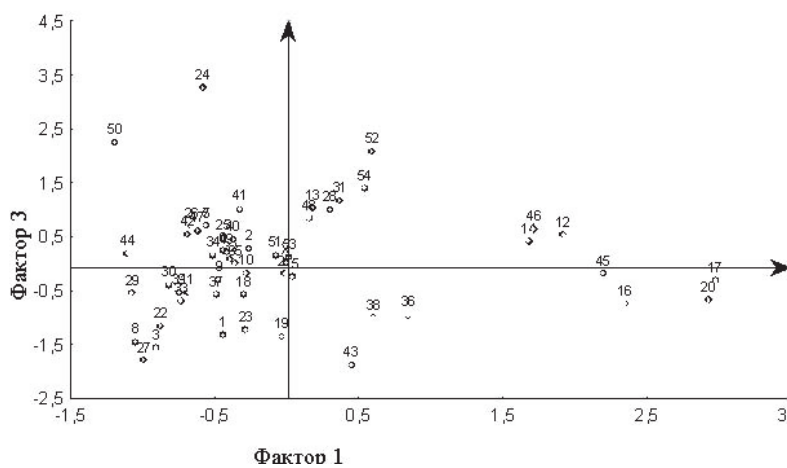
Номер проби	Порода	Власні значення факторів		
		першого	другого	третього
1	2	3	4	5
5003/7	Алевроліт	-0,44	-0,65	-1,34
5003/9	Пісковик	-0,26	-0,52	0,26
5003/3		-0,90	-0,74	-1,59
5003/5		0,43	0,22	
5003/6		-0,56	-0,09	0,69
5003/17		-0,43	0,43	0,22
5003/19		-0,56	-0,09	0,69
5003/8	Вапняк	-1,04	-1,03	-1,47
5003/10	Алевроліт	-0,46	0,21	-0,32
5003/15	Пісковик	-0,27	-0,17	-0,20
5003/16		-0,68	-0,10	-0,55
5012/6	Алевроліт	1,93	-0,48	0,51
5012/20		0,19	-0,26	1,01
5012/12	Пісковик	1,69	-0,49	0,39
5012/15	Алевроліт	0,04	-0,38	-0,26
5012/11	Аргіліт	2,36	-0,37	-0,77
5012/19	Пісковик	2,99	-0,36	-0,34
5012/18		-0,29	0,76	-0,59
5012/1		-0,03	-0,97	-1,38
5012/4	Вапняк	2,94	-0,18	-0,70
5012/5		-0,01	-0,32	-0,21
5012/14	Пісковик	-0,87	-0,79	-1,17
5002/9	Алевроліт	-0,28	-1,27	-1,24
5002/11	Пісковик	-0,58	0,58	3,24
5002/12		-0,43	0,19	0,45
5002/1	Гравеліт	-0,65	-0,08	0,67
5002/30	Пісковик	-0,99	-1,42	-1,82
5004/26		0,30	0,06	0,98
5004/25		-1,07	1,09	-0,57
5004/24		-0,81	0,61	-0,41
5004/19		0,37	0,37	1,14
5004/18		-0,39	0,45	0,05
5000/4a		-0,73	0,59	-0,71
5000/6	Гравеліт	-0,50	0,16	0,14
5000/10	Пісковик	-0,35	-0,72	-0,01
5000/9		0,85	-0,12	-0,97
5000/12		-0,49	-0,04	-0,59
5000/13		0,61	-0,47	-1,03
5001/5		-0,74	0,00	-0,56
5001/3		-0,37	-0,58	0,43
5001/8		-0,32	0,36	1,00
5001/10		-0,68	0,15	0,52
5010/2		0,45	6,25	-1,90
5010/4		-1,10	0,03	0,17

Закінчення табл. 9

1	2	3	4	5
5010/4а	Пісковик	2,21	-0,56	-0,20
5010/5		1,72	0,68	0,62
5010/6		-0,61	0,09	0,60
5010/7		0,16	0,03	0,83
5010/3		-0,41	-0,07	0,20
5010/3а		-1,19	-0,17	2,23
5010/5		-0,07	0,25	0,14
5027/14		0,60	0,47	2,06
5027/13а		0,03	-0,15	0,09
5057/15		0,55	-0,58	1,37



а



б

Групування ознак і спостережень у полі факторів 1–2 (а) та 1–3 (б).

Виділені парагенетичні сукупності елементів формуються, зазвичай, під впливом одного фактора за незначимих значень інших чинників. За умов максимального впливу першого фактора формується компактна і стійка асоціація Cu–Ag–Ga–Sn, а також Co–Nb–Ge–Ti–Mo–Pb–Cr, деякі компоненти якої контролює і третій фактор. Винятково під впливом третього фактора формується рідкіснометалева асоціація La–Y–Ce–Be–Sc. У полі незначимого впливу всіх факторів є Ba, абсолютно ізольований від інших елементів і груп, а також Mn, який максимально поширений у пісковиках та алевролітах яремчанського горизонту.

Для понятійної інтерпретації першого фактора вибрано спостереження (проби) з максимальними й мінімальними значеннями його впливу. У полі мінімального впливу опиняються полідетритовий органогенно-уламковий вапняк, середньозернистий вапнистий карбонат-кварцовий пісковик та дрібнозернистий кварц-карбонатний алевроліт. Усюди (і в основній уламковій масі, і в цементі) наявні карбонати органогенного й хемогенного походження. А втім, максимальний вплив першого фактора характерний для пісковика аркозово-граувакового складу з базальним кременистим цементом, алевропісковіку з базальним глинистим цементом, глинистого слюдисто-кварцового аргіліту тощо. Карбонатів нема ні в основній масі, ні в цементі, а вміст рудних мінералів майже на порядок вищий від зазначених карбонатних утворень.

Отже, зв'язок між літогенетичними перетвореннями осадових порід палеоцену та вмістом рудної мінералізації для Скибової зони Карпат виявляється в породах яремчанського горизонту у збільшенні кількості рудної мінералізації від алевропелітів з глинисто-карбонатним цементом до різнозернистих поліміктових пісковиків та алевролітів з глинисто-кременистим або карбонатним цементом.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Афанасьєва И. М. Литогенез и геохимия флишевой формации Северного склона Советских Карпат / И. М. Афанасьєва. – Киев : Наук. думка, 1983. – 183 с.
2. Бакаржієв А. Х. Перспективи видобутку міді в Україні геотехнологічними методами / А. Х. Бакаржієв, М. М. Макаренко. – К. : Наук. думка, 2002. – 74 с.
3. Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых : 2 укр. металлотрическое совещ. : тез. докл. – Киев : Наук. думка, 1976. – 162 с.
4. Дудок И. В. Минералого-геохимические особенности жильных образований флишевых отложений Украинских Карпат (в связи с нефтегазоносностью) : автореф. дис. на соискание науч. степени канд. геол.-мин. наук / Дудок Игорь Васильевич. – Львов, 1991. – 21 с.
5. Смирнов Б. И. Статистические методы в геологии / Б. И. Смирнов. – Львов : ЛГУ, 1975. – Т. 1. – 122 с.
6. Справочник по геохимии / Г. В. Войткевич, А. В. Кокин, А. Е. Мирошников. – М. : Недра. 1990 – 480 с.
7. Отчет по групповой геологической съемке масштаба 1:200 000 территории листов М-34-XXX (Борислав) : Львовская ГЭ (Трест Киевгеология) / [Исполнители Досин Г. Д., Ващенко В. А.]. – Львов, 1963. – Фонды ЛГЭ. Инв №. 380.
8. Хрущов Д. П. Вещественный состав и некоторые геохимические особенности меденосных пород нижнестебникской свиты Предкарпатья / Д. П. Хрущов, Г. С. Кампа-

- нец, П. Д. Байбаков // Осадочные породы и руды. – Киев : Наук. думка, 1984. – С. 84–91.
9. Шарапов И. П. Использование математической статистики в геологии / И. П. Шарапов. – М. : Недра, 1965. – 137 с.
10. Щербак А. А. Геохимия микроэлементов в меденосных мел-неогеновых отложениях юго-восточной части Украинских Карпат и Предкарпатья : дис. на соискание уч. степени канд. геол.-мин. наук / Щербак Александр Анатольевич. – Львов, 1988. – 250 с.

*Стаття: надійшла до редакції 02.09.2015
прийнята до друку 23.10.2015*

GEOCHEMISTRY OF TRACE ELEMENTS IN THE PALAEOCENE DEPOSITS OF THE YAREMCHANSKYI HORIZON (SKYBOVA ZONE, UKRAINIAN CARPATHIANS)

O. Kostyuk

*Ivan Franko National University of Lviv,
4, Hrushevskiyi St., 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: kostol@email.ua*

During the 20th century, the main research directions of the Carpathian region geology have been associated with the search for oil deposits. Scientists studied mainly geology of the Cretaceous and Palaeogene sediments. But geochemical features of the Palaeocene rocks remained out of sight. Some researchers have studied the geochemistry of trace elements in the Carpathians sediments for the metallogenic analysis of the region. Therefore, in our view, it is important to study the geochemical characteristics of Lower Palaeogene deposits. This will allow determining the conditions of epigenetic mineralization formation in the sedimentary rocks and the relationship between different phases of the rocks transformations.

The object of research is multicoloured deposits of Yaremchanskyi horizon (Paleocene), which contain secondary ore mineralization. They are exposed in the riverbeds of Rybnyk, Prut, Prutets-Chymyhovskiyi, Zhenets and near the Dovhe-village (Sambir district, Lviv region). We investigated the geochemical behaviour of paragenetic assemblages of elements with the use of variation, variance and correlation analyses and principal component analysis (factor analysis).

We used the results of semi-quantitative spectral analysis of 99 samples from the rocks of Yaremchanskyi horizon, among them 45 samples of sandstone, 30 – limestone, 12 – aleurolite and 12 – argillite. We calculated the arithmetic average content of chemical elements (Cu, Pb, Ti, Cr, Mn, Ga, Ge, Co, Ni, Ba, Be, V, Nb, Mo, Sn, Ce, Y, Zr, Ag, La, Zn, Sc) in each type of rocks, the standard deviation, variance and coefficient of variation. For comparison, the average content of the element in the studied rocks and its average content in similar rocks of the Earth's crust, we calculated clark of concentration – the ratio of element's average value for clark of this element in the corresponding rocks of the Earth's crust.

It has been found that increased concentration of some chemical elements in comparison with clark, as well as significant variance in their values is due to different forms of their occurrence in the rock composition (e. g., isomorphic admixtures in terrigenous minerals, complexes of absorption in clay minerals, etc.). The differences in the formation conditions of the rocks of different

composition from Yaremchanskyi horizon reveal not only in the respective average value and in variance but also in fixed in the nature the relationships between various trace elements.

In the studied geochemical system, the weight of the first three factors covers 57 % of the total variance (30, 16 and 11 %, respectively). This suggests that paragenetic associations of the elements have been formed mainly in conditions of maximum influence of the first factor (compact and stable association of Cu–Ag–Ga–Sn). The association of Co–Nb–Ge–Ti–Mo–Pb–Cr has been formed under conditions controlled by the second factor, and rare-metal association La–Y–Ce–Be–Sc – under the conditions of the third factor influence only.

Key words: geochemistry, clark of concentration, semi-quantitative spectral analysis, factor analysis, sedimentary rocks, Palaeocene, Ukrainian Carpathians

УДК 546.12:550.47

БІОГЕОХІМІЯ ЙОДУ

П. Білоніжка

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

Проаналізовано основні риси біогеохімії йоду. Зазначено про його важливу роль у забезпеченні нормального стану і функціонування щитоподібної залози, порушення якої призводить до виникнення різноманітних захворювань. Розглянуто поведінку йоду в усіх геологічних процесах. Основним носієм йоду в осадових породах, каустобіолітах, ґрунтах, донних осадах морів і океанів є органічна речовина. Визначено, що нагромадження йоду в донних осадах морів і океанів зумовлене його поглинанням живими бактеріями. Збагачення йодом підземних вод нафтових родовищ є показником органічного походження нафти. Наведено зовнішні та внутрішні чинники, які впливають на дефіцит йоду в навколишньому середовищі та призводять до виникнення ендемії зобу.

Ключові слова: йод, біогеохімія, органічна речовина, бактерії, донні осади, органічне походження нафти, ендемія зобу.

Йод належить до рідкісних і розсіяних елементів, які відіграють важливу роль у житті всіх організмів, особливо людини. Біологічна роль йоду полягає в забезпеченні нормального стану й функціонування щитоподібної залози, яка продукує життєво важливі гормони – тироксон, трийодтиронін та ін. Недостатня кількість йоду в організмі порушує їхнє утворення й зумовлює розвиток зобу – пухлини на шії. Особливо важлива роль гормонів щитоподібної залози в дитячому віці. Відповідно, порушення її функції призводить до припинення росту або до карликового зросту людини, пригнічення розвитку статевих органів, головного мозку, відставання психічного розвитку (кретинізм), підвищення нервового збудження, порушення серцево-судинної та нейроендокринної систем, порушення обміну речовин, дихання тощо. Фактично без йоду нема гормонів щитоподібної залози, а без них нема здорової людини і нормального життя [13].

Видатний український учений В. Вернадський писав, що на поведінку йоду в природі впливають два чинники: життя та розсіяння [5]. Для з'ясування причини розсіяння йоду в земній корі розглянемо його поширення, вміст і форми знаходження в гірських породах, мінералах, рудах, природних водах і магматичних еманациях.

Вміст йоду в гірських породах дуже низький: середній вміст в ультраосновних магматичних породах становить $1 \cdot 10^{-6}$ %, в основних – $5 \cdot 10^{-5}$, середніх – $4 \cdot 10^{-5}$, кислих – $4 \cdot 10^{-5}$, в осадових глинах, глинистих сланцях тощо – $1 \cdot 10^{-4}$, а в земній корі загалом – $4 \cdot 10^{-5}$ % [14].

У природних умовах йод міститься у вигляді йодид-іонів I^- і йодат-іонів $[IO_3]^-$, молекули I_2 наявні в незначній кількості. Великі за розміром іони йоду (0,220 нм) не можуть

входити в кристалічні ґратки мінералів як ізоморфні домішки. Трапляються незначні домішки йоду в мінералах у складі газопо-рідких включень.

У гідротермальних розчинах вміст йоду дещо вищий, ніж у гірських породах. Під час хімічного звітрювання сульфідних руд і руйнування кристалічної структури рудних мінералів йод вивільняється з включень і переходить у водні розчини. За наявності в них іонів важких металів (Au^+ , Cu^+ тощо) йод взаємодіє з ними з утворенням нерозчинних у воді мінералів – йодаргіриту AgI , маршиту CuI та ін. Це дуже рідкісні мінерали. Їх відшукали в незначній кількості в зоні окиснення срібних і мідних сульфідних руд [10].

Йод міститься в продуктах вулканізму. Зокрема, у лаві Везувію визначено $1 \cdot 10^{-4}$ % йоду, а в кристалах нашатиру NH_4Cl з порожнин у застиглій лаві – $1,28 \cdot 10^{-4}$ %. Сліди йоду виявила Л. Баширіна у водних витяжках зі свіжого попелу вулкана Безимьяного. У термальних водах ділянок сучасної вулканічної діяльності вміст йоду звичайно не перевищує 0,1–1,0 мг/л, лише в окремих місцях досягає 3–7 мг/л [10].

Головним резервуаром йоду є Світовий океан [7, 9]. В океанічну й морську воду йод потрапляє внаслідок дегазації мантії Землі та під час підводного чи наземного виверження вулканів; із земних надр йод виділяється у вигляді легкої сполуки HI . Середній вміст йоду в морській воді становить $5 \cdot 10^{-6}$ % [14].

Отже, у всіх ендегенних утвореннях вміст йоду дуже низький, і йод перебуває в розсіяному стані.

Для визначення впливу живих організмів на поведінку йоду в біосфері та умов його концентрації проаналізуємо результати дослідження вмісту й розподілу йоду в осадових породах, каустобіолітах, донних осадах морів і океанів, мулових водах, ґрунтах, галогенних відкладах, підземних водах, нафтогазоносних басейнах, наземних і морських організмах.

Серед осадових порід найбільше йоду в глинах: середній вміст – $1 \cdot 10^{-4}$ %. Наявність елемента в осадових породах пов'язана з залишками в них органічної речовини (ОР) – детриту. Однак прямої залежності між вмістом йоду в породах і кількістю в них ОР нема. Вочевидь, це залежить від природи ОР та її стану (ступеня мінералізації). Загалом з'ясовано таке: що слабшого перетворення зазнала ОР, то більше йоду в ній збереглося.

Каустобіоліти порівняно з осадовими породами значно багатші на йод. Зокрема, у кам'яному вугіллі Німеччини середній вміст йоду становить $(3,9\text{--}4,9) \cdot 10^{-4}$ %, а в бурому вугіллі він ще вищий – $(10\text{--}20) \cdot 10^{-4}$ %. Ці дані, очевидно, навіть занижені, оскільки в процесі спалювання вугілля частина йоду “втрачається” внаслідок окиснення йодит-іонів I^- до молекулярного йоду та переходу його в атмосферу. Високий вміст йоду визначено в бітумінозних сланцях – $(1,7\text{--}24,2) \cdot 10^{-3}$ %. Дещо менше його в нафті й торфі – від слідів до $2 \cdot 10^{-3}$ та $(0,005\text{--}4,100) \cdot 10^{-3}$ %, відповідно [16].

У морях і океанах йод нагромаджується в донних осадах і мулових водах. За даними О. Виноградова [7], у донних осадах Каспійського, Азовського, Чорного, Карського, Баренцового, Білого й Охотського морів вміст йоду змінюється в широких межах і подекуди досягає сотих часток відсотка (табл. 1). У донних осадах йоду в тисячі разів більше, ніж у морській воді.

О. Виноградов з'ясував, що є прямий зв'язок між вмістом йоду в донних морських осадах і кількістю тонкодисперсної глинистої фракції, збагаченої органікою. Для вивчення форми знаходження йоду в морських осадах учений провів експериментальні досліді.

Таблиця 1

Вміст йоду в донних осадах морів [7]

Море	Кількість проб	Вміст йоду, %	
		межі коливань	середнє значення
Каспійське	16	0,00056–0,01096	0,0042
Азовське	8	0,00078–0,00175	0,0013
Чорне	4	0,00182–0,00292	0,0040
Карське	5	0,00010–0,00500	0,0033
Баренцове	18	0,00581–0,02970	0,0126
Біле	1		0,0045
Охотське	4	0,00099–0,00214	0,0016
Середній вміст йоду в донних осадах морів			0,0062

До свіжого морського осаду (мулу) додавали морську воду, штучно збагачену йодистим калієм. Після перемішування і тривалого відстоювання визначали вміст йоду у водному розчині, який був над твердою фазою осаду. Виявилось, що мул поглинув 86 % усього йоду, який був у водному розчині, причому йод, що перейшов у мул, не могли вимити ні дистильованою водою, ні спиртом, ні ефіром [7]. Дослідник дійшов висновку, що носієм йоду в донних осадах морів є органічна речовина. Водночас форму знаходження йоду в донних осадах О. Виноградов остаточно не з'ясував, лише зазначив, що наявність тонкої глинистої фракції в мулах сприяє поглинанню йоду з води, полегшує його фіксацію мулом і утруднює його вимивання.

Вміст і розподіл йоду в донних осадах Тихого океану вивчали Г. Павлова та О. Шишкіна [12]. Вони з'ясували, що найбільший вміст йоду в поверхневому шарі осаду (до 15–25 м) становить $(2,1-61,0) \cdot 10^{-3}$ г/кг, а з глибиною (160–655 м) він зменшується до $(0,9-17,4) \cdot 10^{-3}$ г/кг. Найвищу концентрацію йоду визначено в поверхневих осадах континентальних схилів і западинах, збагачених ОР, а в напрямі від берега до відкритого океану, де вміст ОР зменшується, вміст йоду теж зменшується. Отже, залежність вмісту йоду в осадах від кількості ОР виявлено лише в загальних рисах.

Для вивчення сорбції йоду глибоководними осадами Тихого океану, що представлені вапняковистим і глинистим мулом з різним вмістом ОР, Г. Павлова та О. Шишкіна провели такий експеримент [12]. Проби цих осадів натуральної вологості заливали океанічною водою, у яку додали КІ. Після чотиримісячного відстоювання визначали йод у водному розчині. Виявилось, що осад поглинув до 45–50 % йоду з водного розчину. На підставі цього експерименту дослідники дійшли висновку, “что естественные морские и океанические осадки обладают по отношению к йоду высокой сорбционной способностью” [12, с. 1065].

Проте на підставі наведених результатів [7, 12] лише з'ясовано, що йод добре поглинають з водних розчинів свіжі морські й океанічні осади. Та залишилось питання: чи йод зазнає сорбування глинистими мінералами, чи його поглинає органічна речовина? Тому ми виконали відповідні експериментальні дослідження: вивчали сорбцію йодид- і йодат-іонів із водних і соляних розчинів глинистою фракцією (гідрослюда + хлорит), виділеною з гіпсоглинистої породи Домбровського кар'єру Калуського родовища (Передкарпаття). Виявилось, що глинисті мінерали, які найчастіше містяться в донних осадах морів і океанів, йод не сорбують [2]. І це цілком зрозуміло, оскільки поверхні глинистих мінералів притаманний надлишок електронегативних зарядів. Для їхньої компенсації глинисті мінерали сорбують катіони, а не аніони.

Отже, те, що глинисті мінерали не адсорбують іонів Γ , $[\text{IO}_3]^-$, обґрунтовано теоретично й підтверджено експериментально.

Найімовірніше, йод із морської води поглинають (концентрують) живі бактерії, яких у свіжому мулі дуже багато – звичайно в 1 г мулу міститься 2–3 млрд бактерій. Серед організмів бактерії посідають особливе місце, адже їм притаманне найінтенсивніше розмноження діленням. Якби в навколишньому середовищі не було перешкод для їхнього розвитку, то вони за півтори доби могли б покрити одним тоненьким шаром усю поверхню Землі [6]. Бактерії живуть у донних осадах водних басейнів, у гідросфері, мулах, ґрунтах, мають здатність проникати в інші організми. Тому не дивно, що йод, який бактерії нагромадили, не вимити з мулу ні водою, ні спиртом, ні ефіром. Йод вивільняється з організмів і переходить у мулові води тільки після загибелі й розкладання організмів.

Як зазначено вище, вміст йоду у верхніх шарах осаду з мулових вод Тихого океану коливається в межах $(3-16) \cdot 10^{-4}$ г/кг і зростає з глибиною залягання осаду (до 655 м) до $(112,9-226,5) \cdot 10^{-4}$ г/кг [12]. За даними праці [15], у мулових водах Чорного моря вміст йоду з глибиною залягання осадів (583–918 м) змінюється в широкому діапазоні і не перевищує 30 мг/г.

Ґрунти так само, як і осадові породи чи осади морських басейнів, збагачуються йодом завдяки органічним решткам і життєдіяльності бактерій. Середній вміст йоду в ґрунтах становить $3 \cdot 10^{-4}$ %, що дещо більше, ніж у материнських породах, по яких вони утворилися. З'ясовано, що вміст йоду в ґрунтах залежить від вмісту тонкої фракції (до 0,01 мм), збагаченої ОР. Тому найбагатші на йод чорноземи, а найбідніші – підзолисті й піщані ґрунти. Інтенсивне зволоження чи промивання ґрунтів опадами, особливо в гірських районах, призводить до вимивання йоду з ґрунту [8].

Важливе практичне значення мають дані щодо вмісту й форми знаходження йоду в галіті – природній харчовій солі та інших мінералах родовищ калійних солей, які є сировиною для виробництва калійних мінеральних добрив. Тому ми дослідили вміст, розподіл і форми знаходження йоду в соляних мінералах і породах родовищ калійних солей Передкарпаття та кам'яної солі Закарпаття [1].

Визначено, що вміст йоду в мінералах солей коливається від $< 1 \cdot 10^{-5}$ до $7 \cdot 10^{-5}$ %. У харчовій солі Дрогобицького й Долинського соляних заводів йоду не виявлено, тобто його вміст становить до $1 \cdot 10^{-5}$ %. У глинистих соляних породах йоду дещо більше, ніж у соляних мінералах. Це зумовлено наявністю в них порових розчинів, у яких частково міститься йод.

Дуже низький вміст йоду в галіті та інших хлоридах можна пояснити тим, що в процесі кристалізації солей (із згущеної морської води) йод не входить у їхню структуру, оскільки хлор не може бути ізоморфно заміщений йодом через велику різницю їхніх йонних радіусів: Γ^- – 0,220, Cl^- – 0,181 нм. Незначні домішки йоду в солях пов'язані з наявністю в них включень ропи.

Отже, у процесі галогенезу йод не входить у кристалічні структури соляних мінералів, не зазнає сорбування глинистими мінералами, а нагромаджується в ропі. Наприклад, у залишковій ропі Долинського соляного заводу визначено $4 \cdot 10^{-3}$ % йоду, а в залишковій, міжпластовій метаморфізованій ропі Стебницького рудника – $4,8 \cdot 10^{-3}$ % [1–3].

Власне через те, що харчова сіль бідна на йод, його до неї додають – 25 г КІ на тонну солі. Під час зберігання йодована сіль поступово його втрачає і стає звичайною нейодованою сіллю.

Порівняно високий вміст йоду визначено в підземних водах нафтоносних басейнів. Згідно з дослідженнями А. Кудельського [10], на формування підземних вод з високою концентрацією йоду впливає потужність осадових порід і, як наслідок, підвищення температури й тиску в нижній частині стратиграфічного розрізу. Зі збільшенням потужності осадових порід від 1 до 7–10 км концентрація йоду в підземних водах зростає з 2,9 до 45,2 мг/г. На підставі геологічних даних і експериментальних досліджень науковець з'ясував, що нижня температурна межа процесу вилучення йоду з органо-мінерального комплексу гірських порід у підземні води становить 35–50 °С. Інтенсивніше виділення йоду з ОР відбувається в температурному інтервалі 60–75 °С, що близько до нижньої межі температури нафтоутворення. Найінтенсивніше руйнування йодовмісних органічних речовин і нагромадження йоду в підземних водах відбувається за температури вище 125–150 °С [10].

А. Кудельський, досліджуючи гідрогеохімію йоду, дійшов висновку, що нафта і йод в осадовому чохлі мають єдине першоджерело – розсіяну в осадових породах ОР, і що вони є продуктом її перетворення за умов підвищених значень температури й тиску [10].

Підземні води з високим вмістом йоду (15–20, рідше 50 мг/л) відомі майже в усіх нафтогазоносних басейнах світу [10]. Аналіз великого фактичного матеріалу свідчить про те, що є тісний генетичний зв'язок між підвищеним вмістом йоду в підземних водах і родовищами нафти. На підставі цих даних доходимо важливого висновку – високий вміст йоду в підземних водах нафтоносних басейнів є показником органічного походження нафти [4].

Йод – важливий мікроелемент рослин і тварин. Вміст йоду в рослинах залежить від його вмісту в ґрунті й виду рослин і коливається від тисячних часток міліграма до 10 мг на 1 кг сухої маси. Серед рослин суходолу підвищений вміст йоду мають осокові, мохи та лишайники. Наземні частини рослин багатші на йод, ніж кореневі. Внесення у ґрунт спеціальних йодовмісних добрив підвищує вміст йоду в рослинах.

Значно багатші на йод морські рослини. Найбільшими концентраторами йоду з морської води є морські водорості. Зокрема, фукус, ламінарія і філофора концентрують до 1 % йоду від загальної маси, а деякі губки – до 8,5 % (у скелетній речовині спонгині). У рослинах йод поліпшує вуглеводневий обмін, сприяє підвищенню вмісту аскорбінової кислоти (вітаміну С), стимулює утворення вільних амінокислот.

Активними концентраторами йоду з води є морські тварини – вони містять від 0,1 до 15,0 мг йоду на 100 г сухої речовини. У наземних тваринах вміст йоду значно менший – становить у середньому 0,043 мг на 100 г сухої речовини. Дефіцит йоду в живих організмах призводить до низки патологічних змін. В організм тварин йод надходить з продуктами харчування, водою і повітрям (у питній воді йоду дуже мало – від 10^{-9} до 10^{-7} %), однак головне джерело йоду – рослинні продукти.

В організмі людини міститься від 20 до 50 мг йоду, у тім числі в м'язах – близько 10–25 мг, у щитоподібній залозі (норма) – 6–15 мг. З організму йод виділяється головню через нирки (до 70–80 %), молочні, слинні й потові залози, частково з жовчю. Добова потреба йоду для людини – близько 3 мгк на 1 кг маси (збільшується під час вагітності, у разі посиленого росту, охолодження) [13]. Нормальний вміст йоду в організмі забезпечує функціонування печінки, обмін речовин, посилює окиснювальні процеси, тонізує м'язи, стимулює статеву функцію. Є речовини (наприклад, нітрати), які негативно впливають на механізм засвоювання йоду організмом. У разі підвищеної концентрації ток-

сичних речовин йод може навіть вимиватися зі щитоподібної залози. Вміст йоду в деяких продуктах харчування наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Вміст йоду в продуктах харчування [11]

Продукти	Вміст йоду, мкг/100 г	Продукти	Вміст йоду, мкг/100 г
Крупа гречана	3,3	М'ясо волоче	7,2
Крупа рисова	1,4	Печінка свиняча	13,1
Пшоно	4,5	Печінка волова	6,3
Хліб житній	5,6	М'ясо кроляче	5,0
Хліб пшеничний з цілого зерна	8,4	Кури	5,6
Хліб пшеничний другого сорту	5,6	Яйце куряче	20,0
Батон пшеничний першого сорту	3,6	– білок	7,0
Фундук	0,2	– жовток	23,0
Молоко коров'яче	16,0	Оселедець атлантичний	41,0
Картопля	5,0	Окунь морський	57,0
Капуста білокачанна	3,0	Сардина	35,0
Салат	8,0	Скумбрія атлантична	45,0
Яблука	2,0	Ставрида атлантична	30,0
Смородина чорна	1,0	Тріска	135

Наявні біогеохімічні провінції, де є дефіцит йоду в навколишньому середовищі, тому в них фіксують ендемію зобу. На її появу впливає низка зовнішніх і внутрішніх чинників. До зовнішніх належать рельєф і геоструктура (наприклад, за умов гірського рельєфу наявне постійне вимивання йоду атмосферними опадами), склад ґрунтів (зокрема, кислі підзолисті ґрунти містять мало йоду), склад гірських порід (осадові карбонатні та магматичні породи бідні на йод), хімічний склад води гірських порід і ґрунту, гідрометеорологічні умови (зумовлюють обводнення місцевості, високий рівень ґрунтових вод і багато опадів, які знижують вміст йоду в ґрунтах і воді). Давно вже відомо, що надлишок кальцію, мангану в середовищі зменшує доступність йоду.

До внутрішніх чинників, які впливають на виникнення ендемії зобу, належать погані санітарно-гігієнічні умови життя, перенесені інфекційні захворювання, нестача харчування, перенапруження нервової системи, отруєння харчовими продуктами, токсичними речовинами тощо.

Найважливішим чинником регуляції обміну йоду в щитоподібній залозі є центральна нервова система, яка стимулює або пригнічує біосинтез гормонів. До захворювання на зоб призводять психічні травми [10].

Для нормального забезпечення організму йодом важливе значення має якість продуктів. У процесі їхнього тривалого зберігання може втрачатися до 20–40 % йоду. Також втрату йоду фіксують під час тривалого варіння продуктів та їхнього консервування – до 20–50 %.

Основою профілактики ендемічного зобу є компенсація йодного дефіциту. Найбільш природно й ефективно залучати в раціон харчування морську рибу та інші продукти моря (морську капусту, креветки тощо), які містять у десятки разів більше йоду, ніж інші продукти харчування. Дуже ефективним є йодування кухонної солі. Така сіль постачає в добовий раціон близько 0,2 мг йоду. Однак важливо не забувати, що йодовану сіль не можна довго зберігати, оскільки йон I^- окиснюється, переходить у молекулярний

I₂, який виділяється в атмосферу, тому вже через шість місяців йодована сіль втрачає майже весь йод і, як зазначено вище, стає звичайною харчовою сіллю.

Результати вивчення біогеохімії йоду мають не тільки наукове, а й важливе практичне значення для людини.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Білоніжка П. М. О содержании, распределении и формах нахождения йода в калийных соляных отложениях Прикарпатья / П. М. Білоніжка // Минерал. сб. – 1965. – № 19, вып. 1. – С. 60–68.
2. Білоніжка П. М. Распределение и формы нахождения йода в миоценовых галогенных отложениях Предкарпатья / П. М. Білоніжка // Геология и геохимия горючих ископаемых. – 1985. – Вып. 65. – С. 80–85.
3. Білоніжка П. М. Поведение йода в процессе галогенеза / П. М. Білоніжка // Геология и геохимия горючих ископаемых. – 1987. – Вып. 68. – С. 88–94.
4. Білоніжка П. М. Йод у підземних водах нафтоносних басейнів як показник органічного походження нафти / П. М. Білоніжка // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. – 2009. – Вип. 23. – С. 121–125.
5. Вернадский В. И. Геохимия йода и брома / В. И. Вернадский // Избранные сочинения. – М. : Изд-во АН СССР, 1954. – Т. 1. – С. 45–47.
6. Вернадский В. И. Биосфера и ноосфера / В. И. Вернадский. – М., 1989. – 583 с.
7. Виноградов А. П. Йод в морских илах / А. П. Виноградов // Тр. биогеохим. лаб. АН СССР. – 1939. – Т. 5. – С. 19–32.
8. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах / А. П. Виноградов. – М. : Изд-во АН СССР, 1957. – 237 с.
9. Виноградов А. П. Геохимия океана / А. П. Виноградов. – М. : Наука, 1989. – 219 с.
10. Кудельский А. В. Гидрогеология и гидрогеохимия йода / А. В. Кудельский. – Минск : Наука и техника, 1976. – 214 с.
11. Микроэлементы // Культура питания : [Энцикл. справочник] / [Под ред. И. А. Чаховского]. – Минск, 1992. – С. 178–179.
12. Павлова Г. А. Распределение йода в осадках Тихого океана и накопление его в иловых водах в процессе их метаморфизации / Г. А. Павлова, О. В. Шишкина // Геохимия. – 1973. – № 7. – С. 1056–1066.
13. Рапопорт С. М. Медицинская биохимия / С. М. Рапопорт. – М. : Медицина, 1966. – 892 с.
14. Справочник по геохимии / [Г. В. Войткевич, А. В. Кокин и др.]. – М. : Недра, 1990. – 480 с.
15. Шишкина О. В. Накопление йода в иловых водах скважин бурения в Черном море / О. В. Шишкина, Г. А. Павлова, А. П. Лисицын // Докл. АН СССР. – 1979. – Т. 248, № 3. – С. 735–738.
16. Юдович Я. Э. Элементы-примеси в ископаемых углях / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис, А. В. Мерц. – Л. : Наука, 1985. – 239 с.

*Стаття: надійшла до редакції 02.10.2015
прийнята до друку 23.10.2015*

BIOGEOCHEMISTRY OF IODINE

P. Bilonizhka

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

We analyzed the main features of the iodine biogeochemistry and indicated on its important role in ensuring the normal state and functioning of the thyroid gland, the violation of which leads to various diseases.

Under natural conditions the iodine is in the form of iodide ions I^- and iodate ions $[IO_3]^-$; molecules I_2 present in small quantities. Large ions of iodine (0,220 nm) can't log into the crystal lattice of minerals as isomorphous impurities. Slight admixtures of iodine can be in the gas-liquid inclusions in mineral. The main reservoir of iodine is the ocean. Iodine is supplied in oceanic and sea water as a result of the Earth's mantle degassing and during in-water or terrestrial eruptions; the iodine released from the bowels in the form of volatile compound HI. The average content of iodine in sea water is $5 \cdot 10^{-6}$ %.

The behaviour of iodine in all geological processes has been described. The iodine content in all endogenous formations is very low, and it is scattered. The main carrier of iodine in sedimentary rocks, caustobioliths, soils, bottom sediments of seas and oceans is organic matter.

It is theoretically and experimentally confirmed that clay minerals do not adsorb ions I^- , $[IO_3]^-$. The accumulation of iodine in bottom sediments of seas and oceans is due to its uptake by live bacteria. Iodine releases from organisms and moves in mud water only after the death and decomposition of organisms.

Groundwater with a high content of iodine (15–20, at least 50 mg/l) is known in almost all oil and gas basins of the world. The analysis of a large factual material demonstrates that there is a close genetic link between the high content of iodine in groundwater and oil deposits. On this basis the important conclusion is made: high content of iodine in groundwater of oil-bearing basins is an indicator of organic origin of oil.

The external and internal factors which affect the deficit of iodine in the environment and give rise to goiter endemic are given.

Key words: iodine, biogeochemistry, organic matter, bacteria, bottom sediments, organic origin of oil, endemic goiter.

ІСТОРІЯ НАУКИ

УДК 55(09)

ТЕРНИСТИЙ ЖИТТЄВИЙ ШЛЯХ Я. В. САМОЙЛОВА (1870–1925)

О. Кравчук

*Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, 65082 м. Одеса, Україна
E-mail: aokravchuk@gmail.com*

Розглянуто життєвий і творчий шлях Якова Володимировича Самойлова – відомого кристалографа, мінералога і геохіміка. Основну увагу приділено ролі Я. Самойлова у створенні нових напрямів досліджень, які становлять основи сучасного розвитку біогеохімії, біомінералогії, літології, морської геології.

Ключові слова: Яків Володимирович Самойлов, Одеський університет, мінералогія, біогеохімія, біоліти, фосфорити, конкреції, літологія, морська геологія.



Рис. 1. Яків Володимирович Самойлов (1870–1925).

Проблема збереження наукового потенціалу держави ніколи не втрачала актуальності, однак значної гостроти вона набуває на сучасному етапі розвитку суспільства. Не менш важливим аспектом цієї проблеми є дбайливе ставлення до творчої спадщини діячів минулого. Прикладом великої уваги до відродження імен багатьох вітчизняних дослідників була діяльність Є. Лазаренка. Зокрема, досить сміливе для свого часу протиставлення офіційній історіографії простежувалось у поглядах Є. Лазаренка на наукову творчість одеського мінералога Р. Пренделя та його послідовників. Подібну повагу до діячів минулого ми намагались зберегти в ході вивчення історії геологічних кафедр Одеського (Імператорського Новоросійського) університету [3].

Наведені матеріали присвячені пам'яті Якова Володимировича Самойлова, яскраве життя якого перервалося за 90 років до наших днів (рис. 1).

Брати Самойлови. Яків Самойлов (Яків Фішелевич Шмуль) народився в Одесі 23 листопада (5 грудня за н. с.) 1870 р. У 1893 р. він закінчив з відзнакою Новоросійський університет, однак залишитись для наукової роботи в Мінералогічному кабінеті йому було заборонено як особі нехристиянського походження. Деякий час Я. Самойлов готував серію публікацій під загальною назвою “Метеорити” для журналу “Научное обозрение” та переклад “Кристаллографічних етюдів” О. Браве.

Професор Р. Прендель, сподіваючись на ліберальнішу ситуацію в Московському університеті, звернувся до В. Вернадського з проханням допомоги у працевлаштуванні талановитого учня. У 1895 р. Я. Самойлов переїхав до Москви і швидко став повноправним членом створеного В. Вернадським Мінералогічного гуртка (рис. 2), що діяв переважно на засадах безоплатного ентузіазму. Яків Самойлов брав участь у багатьох експедиціях, невтомно працював у лабораторії, його публікації відрізнялись тематичною різноманітністю. Окремі праці були присвячені мінералогії рудних родовищ Південного Уралу, залізним рудам Центральної Росії, спостереженням за діяльністю Єнікальських грязьових сопок у Криму.



Рис. 2. Мінералогічний гурток В. Вернадського (1907). Сидять (зліва направо): В. Цебриков, С. Ревуцька, С. Попов, В. Вернадський, Я. Самойлов; стоять – В. Карандєєв, Н. Сургунов, В. Аршинов, М. Боголюбов, Г. Касперович (АРАН. Ф.518. Оп.2. Д.136а. Л.1).

Спроба В. Вернадського перевести Я. Самойлова в штат Московського університету на посаду асистента закінчилася скандалом з міністром М. Боголеповим. Подальших принизливих утиснень можна було уникнути, лише пройшовши обряд хрещення, під час якого В. Вернадський погодився бути хрещеним батьком. Після цього повне ім'я Якова *Володимировича* Самойлова підтверджувало його належність до православної частини людства [2].

Більшість авторів звичайно зосереджується на значенні впливу В. Вернадського в формуванні наукового світогляду Я. Самойлова. Водночас дієвим був постійний духовний зв'язок зі старшим братом, що перевершував звичайні родинні стосунки. Крім того, вирішення багатьох життєвих проблем Я. Самойлова могло бути неможливим без допомоги брата, який у ті ж роки (1894–1903) перебував у Москві.



Рис. 3. Олександр Пилипович Самойлов (1867–1930).

Олександр Пилипович Самойлов (Абрам Фішелевич Шмуль) (рис. 3), відомий в історії науки як засновник сучасної теоретичної і клінічної електрокардіографії, народився 26 березня (7 квітня за н. с.) 1867 р. в Одесі. У 1884 р. він вступив до Новоросійського університету, та через два роки перевівся на медичний факультет Дерптського університету, який закінчив у 1891 р.

На відміну від брата, він ще в студентську пору встиг подати спеціальне прохання царю й отримав “височайший” дозвіл на зміну повного імені. Завдяки цьому О. Самойлов мав змогу без особливих перешкод працювати в лабораторії І. Павлова в Петербурзькому інституті експериментальної медицини, займатися науково-педагогічною роботою в Московському і Казанському університетах.

У Московському університеті О. Самойлов проводив дослідження в галузі електрофізіології в лабораторії І. Сеченова, а обійнявши посаду приват-доцента, читав лекції з проблем інструментальної фізіології, фізіологічної акустики й оптики. У 1903 р. його обрали професором Казанського університету [1].

Олександр Пилипович, займаючись розробкою нових методів кардіологічних і енцефалографічних досліджень, у 1906 р. сконструював перший у країні електрокардіограф на основі струнного гальванометра. Після частих поїздок до Казані Яків Володимирович не залишився байдужим до технічного оснащення лабораторії брата. Через деякий час він почав активно застосовувати оригінальний прилад для термічного аналізу мінералів із самореструвальним гальванометром Сіменса і Гальске [6].

Постійне спілкування братів у період їхнього перебування у Москві також мало наслідки. Безумовно, не залишилась без обговорення дисертація О. Самойлова “О судьбе железа в животном организме”, за яку він 1891 р. отримав ступінь доктора медицини.

Біоліти. Згодом під впливом роздумів про фізіологічні процеси в організмах геологічного минулого Я. Самойлов став родоначальником наукового напрямку палеофізіології (хімічної палеонтології, палеобіогеохімії). Однією з нових ідей були уявлення про еволюцію крові, у якій функції заліза могли виконувати мідь, ванадій, манган, хром, нікель, кобальт. Не залишились без уваги біомінеральні утворення, для вивчення яких Яків Володимирович пропонував виділити розділ “Мінералогія скелетів організмів”. Оминувши філософське питання про доцільність *мінералогічного* вивчення *мінералоутворювальних* функцій живих істот, він завбачливо застосовував нейтральний термін “біоліти” [7].

У 1902 р. відбувся захист магістерської дисертації Я. Самойлова “Материалы к кристаллизации барита”. Дослідження бариту різних родовищ стало підставою для важливих узагальнень, які стосувалися процесів біогенного мінералоутворення та їхньої ево-

люції в часі. Яків Самойлов наголошував на необхідності дослідження ролі організмів у сучасному осадонагромадженні для створення основ “стратиграфічної мінералогії” [4].

Після здобуття ступеня магістра Я. Самойлов отримав запрошення на посаду приват-доцента та завідувача кафедри мінералогії і геології Новоалександрійського сільськогосподарського інституту (Польща). Під час перебування в Новій Александрії він зосередився на підготовці докторської дисертації “Мінералогія жильних месторождений Нагольного кряжа”, яку захистив у жовтні 1906 р. Оpubлікована в “Материалах по геологии России”, ця робота була визнана першим значним дослідженням мінералогії рудних родовищ у вітчизняній літературі на початку ХХ ст. [5].

Агрономічні руди. У 1906 р. Я. Самойлова обрали професором Петровської сільськогосподарської академії, у якій він працював до останніх днів життя. Зрештою, відчинив свої двері й Московський університет, де з 1907 р. Я. Самойлов працював за сумісництвом на посаді приват-доцента.

У 1908 р. науковець став одним із організаторів при Петровській академії спеціальної Комісії з вивчення фосфоритів, створеної для дослідження родовищ і можливості хімічної переробки фосфатних руд. Під керівництвом Я. Самойлова експедиційні роботи проводили в різних регіонах Європейської Росії до 1915 р., їхні результати відображені у восьми томах “Отчетов по геологическому исследованию фосфоритовых залежей”. Додаткові матеріали отримано під час поїздок ученого в Середню Азію, Алжир, Туніс та Північну Америку. Колекції фосфоритів різних родовищ світу стали основою музею “агрономічних руд” (термін Я. Самойлова), створеного в Петровській академії [10].

На XII сесії Міжнародного геологічного конгресу в Торонто (1913) і XIII сесії в Брюсселі (1922) Я. Самойлов наполегливо пропонував виконати підрахунок світових запасів фосфатних руд. Усебічно аналізуючи умови формування фосфоритів, він став одним із головних прихильників біолітної гіпотези їхнього походження.

Дванадцятого вересня 1919 р. указом Вищої Ради народного господарства в Москві засновано Науковий інститут з добрив (перший дослідницький заклад, створений за радянської влади). Роботи інституту, очоленого Я. Самойловим, були орієнтовані на комплексне вирішення проблеми хімізації сільського господарства за трьома напрямками – забезпечення промисловості сировиною (Я. Самойлов), розвиток технології переробки руд (Е. Бріцке) та ефективного застосування мінеральних добрив у різних регіонах (Д. Прянішніков).

Спочатку гірничо-геологічний відділ інституту обмежувався розшуками й розвідкою родовищ фосфатних руд, та поступово тематика досліджень суттєво розширилась. Набули розвитку роботи з виявлення доступних для промислового використання покладів сірки й сірчаного колчедану, уперше розглянутих Я. Самойловим у 1916 р. в огляді “Месторождения серного колчедана в России”. У 1919 р. у статті “Об источниках калиевых солей в России” Я. Самойлов висловив припущення про перспективність розшуків на території Пермського краю. Прогноз був підтверджений відкриттям Верхньокамського родовища калійних солей, одного з найбільших у світі [10].

Геологія моря. Видатним проявом організаторського таланту Я. Самойлова стала участь у роботі Плавучого Морського наукового інституту (ПЛОВМОРНИН). Рішення про відкриття цього центру комплексного дослідження арктичних морів затверджене Декретом Ради Народних Комісарів від 12 березня 1921 р. Після призначення керівником геомінералогічного відділу інституту у листопаді 1921 р. Я. Самойлов зосередився на пошуках раціональної методики вивчення сучасних морських осадів. Особливу увагу

він приділяв уніфікації методів, які традиційно використовували для дослідження ґрунтів і осадових порід.

Багато питань виникало тому, що не було єдиної гранулометричної класифікації осадів. Використання різних варіантів механічного аналізу супроводжувалося суттєвими суперечностями висновків, отриманих навіть на одному матеріалі. Я. Самойлов пропонував обмежитись десятковою класифікацією, застосування якої вважав найбільш оптимальним. Обговорення класифікаційних проблем планували на XIV сесії Міжнародного геологічного конгресу, однак передчасна смерть Я. Самойлова завадила досягнути єдності думок. Водночас десяткова гранулометрична класифікація зберігається в практиці вітчизняної морської геології й у наші дні.

Я. Самойлов, розробляючи програму геологічних досліджень арктичних морів, ретельно вивчав досвід закордонних і вітчизняних спеціалістів. Низку питань він обговорював з Фритьофом Нансеном, який декілька разів приїздив до голодуючої Росії з гуманітарною місією. Крім того, під час поїздки на XIII сесію Міжнародного геологічного конгресу (Брюссель, 1922) Я. Самойлов мав змогу ознайомитися з роботою відомих океанографічних закладів Європи.

У ході критичного розгляду методів мінералогічного вивчення донних відкладів виявили, що загальноновизнаних підходів до підготовки й аналізу матеріалу нема. Складна сепарація осадів за допомогою різних хитромудрих пристроїв була здебільшого орієнтована на невелику кількість проб. Крім того, порівняння й перевірка результатів ускладнювались залежністю їхньої якості від досвіду аналітика. Враховуючи потреби детальних досліджень північних морів, для мікроскопічного вивчення мінерального складу донних осадів Я. Самойлов запропонував застосовувати препарати, подібні до звичайних петрографічних шліфів. Сьогодні так звані мазкові шліфи часто називають смерслайдами (smearslide), вважаючи їх іноземним винаходом.

Під час першої експедиції ПЛОВМОРНИУ, що відбулась 1921 р. на криголамному пароплаві “Малигін”, у Карському й Білому морях виявили скупчення залізо-манганових конкрецій. Після цих знахідок у 1922 р. нарешті вийшла монографія Я. Самойлова і А. Титова “Железо-марганцевые желваки со дна Черного, Балтийского и Баренцева морей”, подана до друку ще 24 травня 1917 р. Серед різних гіпотез походження конкрецій, розглянутих у праці, Я. Самойлов надав перевагу хіміко-біологічним процесам [8].

Дев'ятнадцятого серпня 1923 р. розпочалися експедиційні рейси НДС “Персей” (першого наукового судна в радянській історії). Я. Самойлов мріяв узяти участь у польових роботах, проте його плани не здійснились.

Своєрідним заповітом Я. Самойлова була його стаття “Очередные работы в области изучения осадочных пород” (1923), у якій визначено проблеми морської геології та головні напрями розвитку літологічних досліджень, наведено імена учнів і послідовників: “...терригенная минералогия (Н. А. Смолянинов, Т. И. Горшкова), минералогия скелетов организмов (К. Ф. Терентьева, Е. А. Медведская), минералообразование в зоне диагенеза (А. Г. Титов, Н. Ф. Чуринов), карбонатные породы (В. А. Зильберминц, А. А. Казакова, А. А. Мамуровский, И. Д. Пазилон, Л. В. Пустовалов, С. Д. Четвериков), спектроскопия биолитов (Г. В. Потапенко), опоки (Б. Л. Албанский, Е. В. Рожкова, А. Н. Семихатов, М. В. Кленова)” [7].

Глибину задумів Я. Самойлова сучасники сприймали неоднозначно. Одним із перших “неорану землю ідей” покинув Л. Пустовалов. Причарований яскравими лекціями Я. Самойлова, він став його аспірантом після закінчення Московського університету

1922 р. Коли кропіткий пошук палеобіохімічних “маркерів” для карбонатних відкладів серпуховського ярусу Тверської губернії не дав бажаних результатів, Я. Самойлов запропонував Л. Пустовалову перейти до вивчення родовищ рідкісного мінералу – волконськоїту $\text{CaO}_3(\text{Cr}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ у Камському Передураллі. Роботи розпочались навесні 1925 р., однак через декілька місяців сталася трагедія. Після повернення з експедиції на Каму Я. Самойлов раптово помер 29 вересня 1925 р. у Москві.

Дослідження хромоносних відкладів Л. Пустовалов завершував за підтримки В. Вернадського та О. Ферсмана. Він зберігав почуття вдячності до свого вчителя, проте, піднімаючись до рівня класика науки, поступово віддалявся від визнання ролі хіміко-біологічних процесів у формуванні осадових порід. На початку 1950-х років відбулась горезвісна дискусія “Пустострах”. У той час Л. Пустовалов виступив з критикою теоретичних досягнень М. Страхова, намагаючись принизити значення порівняльно-історичного методу літології, першооснови якого заклали Я. Самойлов.

Через 20 років після так званої літологічної дискусії М. Страхов з гирким почуттям згадував про долю новаторських починань Я. Самойлова. На його погляд, у діяльності учнів знайшли розвиток здебільшого технічні засоби роботи (механічний аналіз, його стандартизація), а ідейну установку було зовсім втрачено. М. Страхов, аналізуючи останні статті Я. Самойлова, писав: “Судьбы программных статей вообще, за редчайшим исключением, одинаковы: если эту программу не реализует сам автор её (вместе с коллективом) или же кто-либо из учеников, действительно проникнувшийся идеями учителя, то она быстро забывается, а реальная научная работа идёт совсем по другому руслу” [9].

Невідомий лист Я. Самойлова. Незважаючи на перешкоди, подолавши стіну образливих обмежень, Я. Самойлов здобув світове визнання як фундатор нових напрямів у багатьох сферах геологічних досліджень. Знайшовши простір для роботи лише за межами Одеси, він не забував поділитися своїми досягненнями з колегами в Новоросійському університеті. Його численні статті надходили в Мінералогічний кабінет майже до закриття університету 1918 р. Про небайдужість до долі мінералогічного товариства в Одесі свідчить знайдений у музейних архівах лист Я. Самойлова до професора В. Ласкарьова (опубліковано вперше) (рис. 4).

Казань. 25.12.1906

Дорогой Владимир Дмитриевич!

Ваше письмо дошло до меня только несколько дней тому назад. Еще в начале декабря я уехал из Н.-Александрии, пробыл некоторое время в Москве, а Ваше письмо уже получил только в Казани, куда я приехал на некоторое время, чтобы погостить у брата.

К неаккуратности нашего почтового дела надо отнести то, что до сих пор я не получил еще отписки Вашего отзыва о кандидатах, выступавших в конкурсе на кафедру минералогии в Новороссийском Университете.

Я уже писал об этом одному из своих товарищей в Ново-Александрии и просил его справиться и выяснить это дело, но, к сожалению, до сих пор еще никакого благоприятного результата не получилось. Однако, мне не хотелось из-за этого еще дальше задерживать свой ответ на Ваше письмо, тем более что мое суждение является во всяком случае запоздалым, так как фактически после состоявшегося решения факультета вопрос этот уже вполне исчерпан.

Казань. 25. XII. 1906.

Дорогой Владимир Владимирович!

Ваше письмо давно до меня только
 несколько дней тому назад. Еще
 в начале декабря я узнал, что
 Н. Александрин, против которого
 воевал в Москве, а Ваше письмо
 уже научило только в Казани,
 куда я приехал на некоторое
 время, тогда посетил у
 друга.

По конкурсам нашего
 института года надо отметить
 то, что до сих пор я не научился
 еще отсюда Вашего отрыва

о кандидатах, выступавших в
 конкурсе на кафедру минералогии
 в Новороссийском Университете.
 Я уже писал об этом раньше
 и своим товарищам в Ново-
 Александрин и прошил его справиться
 и выслать его дело, но, по сообра-
 жениям, до сих пор еще никакого
 благоприятного результата не
 получили.

Впрочем, мне не хотелось бы за-
 ставлять еще дальше задерживать свои
 ответы на Ваше письмо, тем более
 что мое свидание с Александрин во время
 своего пребывания там, как да-
 лееки после сошедшего времени, да-
 тема вопроса этого уже вполне
 известна.

Рис. 4. Лист Я. Самойлова профессору В. Ласкарьову після завершення конкурсних справ у Новоросійському університеті й Петровській академії (1906).

Может быть, Вы слышали уже о том, что Ю. В. Вульф и я участвовали в конкурсе на кафедру минералогии в Петровской Академии, освободившуюся после ухода Е. С. Федорова в Горный Институт. Избранным оказался я, и теперь нам предстоит сложная работа переезда с чады и домочадцы на новые места.

У меня в Н.-Александрии было все так хорошо налажено, многое было, на мой взгляд, так удобно и хорошо устроено, что кое с чем было прямо жалко расставаться. Кроме того, всякие начатые работы пришлось привести в портативный вид – занятие не интересное или, верите, прямо таки скучное.

А впереди предстоит еще задача – освоиться и привыкнуть к новому кабинету – правда, весьма почтенному и интересному.

С особенным удовольствием читал я в Вашем письме о добрых воспоминаниях, которые сохранились у Вас о нашей совместной жизни в Одессе, и с своей стороны могу прибавить, что эти Ваши добрые чувства – вполне взаимны.

Время быстро идет вперед; со времени нашей совместной жизни в Одессе прошло уже больше 12 лет. Таким образом, наши добрые воспоминания с успехом выдержали большое испытание в отношении времени.

Крепко жму Вашу руку и душевно желаю Вам всего лучшего.

Ваш Я. Самойлов.

Самовіддана діяльність, організаторські та людські риси Я. Самойлова залишили помітний слід у пам'яті сучасників. Його ім'я було увіковічене у назвах жолоба й острова в арктичних морях, сопки серед Єнікальських сальз, Науково-дослідного інституту з добрих та інсектофунгіцидів.

З плином часу творчість видатного вченого знайшла послідовників, які успішно реалізують його задуми. Останніми десятиліттями отримали визнання біомінералогічні до-

слідження, які охопили широкий спектр проблем сучасного природознавства. Одним із фундаментальних положень біомінералогії є уявлення Я. Самойлова про еволюцію мінералоутворювальних функцій організмів в історії Землі.

Мрії Я. Самойлова про комплексні дослідження морського середовища були повною мірою реалізовані в 1970–1980 рр. на кафедрі загальної і морської геології в його рідному Одеському університеті.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Александр Филиппович Самойлов / Н. А. Григорян, А. Л. Зефирова, Н. В. Звездочкина, И. Н. Плещинский. – Казань : Изд-во Казан. ун-та, 2001. – 24 с.
2. Вернадский В. И. Статьи об ученых и их творчестве / В. И. Вернадский. – М. : Наука, 1997. – С. 153–154.
3. Ларченков Е. П. Геология в Одесском университете (очерки истории кафедры общей и морской геологии) / Е. П. Ларченков, О. П. Кравчук, А. О. Кравчук. – Одесса : Феникс, 2009. – 536 с.
4. Самойлов Я. Материалы к кристаллографии барита / Я. Самойлов. – М. : Типография Кушнерева, 1901. – 262 с.
5. Самойлов Я. Минералогия жильных месторождений Нагольного кряжа (Донецкий бассейн) / Я. Самойлов. – СПб. : Типография ИАН, 1906. – 244 с.
6. Самойлов Я. В. К вопросу о получении термических кривых различных минеральных тел / Я. В. Самойлов // Известия И. А. Н., 1915. – С. 1759–1768.
7. Самойлов Я. В. Биолиты / Я. В. Самойлов. – Л. : Научхимтехиздат, 1929. – 140 с.
8. Самойлов Я. В. Железо-марганцовые желваки со дна Черного, Балтийского и Баренцова морей / Я. В. Самойлов, А. Г. Титов // Тр. Геол. и минерал. музея им. Петра Великого (1917–1918). – 1922. – Т. 3, вып. 2. – С. 25–112.
9. Страхов Н. М. Развитие литогенетических идей в России и СССР / Н. М. Страхов. – М. : Наука. 1971. – 609 с.
10. Яков Владимирович Самойлов – минералог и биогеохимик : [Сб. науч. статей] / [Отв. ред. В. М. Муратов]. – М. : Наука, 1974. – 74 с.

*Стаття: надійшла до редакції 27.07.2015
прийнята до друку 23.10.2015*

THE THORNY LIFE OF Ya. V. SAMOILOV (1870–1925)**O. Kravchuk**

*I. I. Mechnikov National University of Odesa,
2, Dvorianska St., 65082 Odessa, Ukraine
E-mail: aokravchuk@gmail.com*

This paper is dedicated to the memory of Yakiv Samoilov, famous crystallographer, mineralogist and geochemist. The main attention is paid to the role of Ya. Samoilov in the creation of new research directions, which became the basis for the modern development of biogeochemistry, biomineralogy, sedimentology, and marine geology.

He graduated from the Odesa University in 1893. Later he became a member of the Mineralogical group under the leadership of V. Vernadskyi. He participated in many expeditions, worked tirelessly in the lab. The topics of his publications was extremely diverse (mineralogy of ore deposits of the Southern Urals, iron ores of Central Russia, supervising the activities of Yenikalski mud hills etc.).

Ya. Samoilov became the founder of scientific direction paleophysiology (chemical paleontology, paleobiochemistry). He also studied biomineralogical formation. Samoilov proposed to allocate the section “Mineralogy Skeletons of Organisms”. He proposed to use the term “biolites”.

Master's thesis “Materials for the Crystallization of Barite” Ya. Samoilov defended in 1902. The study of various deposits of barite has become the basis for important generalizations concerning processes of biogenic mineral formation and their evolution in time. The scientist insisted on the need to study the role of organisms in modern sedimentation for laying the foundations of “Stratigraphic Mineralogy”. The thesis “Mineralogy of Naholnyi Ridge Vein Deposits” (1906) was recognized as the first significant study of ore deposits mineralogy in the national literature in the early twentieth century.

Ya. Samoilov became one of the organizers of Special Commission for the Study of phosphates. Under his leadership, the results of the expedition were published in eight volumes. Additional materials were obtained during visits of Ya. Samoilov to the Central Asia, Algeria, Tunisia and Northern America. Collection of phosphorite deposits of the world have become the basis for the Museum of agronomic ores (the term of Ya. Samoilov), established in Petrovska Academy.

The activities, organizational and human qualities of Ya. Samoilov left an imprint in the memory of contemporaries. His name perpetuates in the names of the trench and island in the Arctic seas, mud cone among Yenikalski salses, Research Institute of Fertilizers and Insectofungicides.

Key words: Yakiv Volodymyrovych Samoilov, Odesa University, mineralogy, biogeochemistry, biolites, phosphates, nodules, lithology, marine geology.

УДК 55-05(477)

**ВИДАТНИЙ УКРАЇНСЬКИЙ УЧЕНИЙ ХХ СТОЛІТТЯ
АКАДЕМІК МИКОЛА ПАНТЕЛЕЙМОНОВИЧ СЕМЕНЕНКО
(до 110-х роковин від дня народження)**

О. Матковський¹, І. Наумко²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Грушевського, 4, 79005 м. Львів, Україна
E-mail: mineral@franko.lviv.ua

²Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79060 м. Львів, Україна
E-mail: igggk@mail.lviv.ua

Розглянуто життєвий шлях, наукову, педагогічну, організаторську та громадську діяльність Миколи Пантелеймоновича Семененка – ученого зі світовим ім'ям, видатного українського радянського дослідника в галузі петрології, геохімії, геохронології, рудоносності докембрію і фанерозою, фізики мінералів.

Ключові слова: Микола Пантелеймонович Семененко, Україна, петрологія, геохронологія, геохімія рудних родовищ, докембрій, фізика мінералів.

Геологічна спільнота України 16 листопада 2015 р. відзначила знаменну ювілейну подію. Саме цього дня 110 років тому народився Микола Пантелеймонович Семененко – доктор геолого-мінералогічних наук, професор, учений зі світовим іменем, видатний український радянський геолог і визначний організатор наукової роботи, дійсний член академії наук УРСР, заслужений діяч науки УРСР, лауреат Державної премії УРСР та премії ім. В. І. Вернадського АН УРСР, академік-секретар відповідного відділення АН УРСР, єдиний з тогочасних українських геологів – віце-президент АН УРСР. З відстані часу вражає велич наукової, педагогічної, організаторської та громадської діяльності патріарха вітчизняної геологічної науки – Ученого, Педагога, Патріота, Людини.



Академік Микола Пантелеймонович Семененко прославився видатними науковими працями в галузі петрології, геохімії, геохронології та рудоносності докембрію й фанерозою. Наукові новачі отриманих ним разом з учнями й колегами фундаментальних результатів полягають у тому, що його багатогранною науковою діяльністю на майже 70-річному відтинку праці охоплене найширше коло фундаментальних наукових питань і напрямів, у кожному з яких йому належить вагоме слово: від проблем космосу і планетарної геології до вирішення прикладних завдань геології конкретних рудних родовищ. Особливо значущим виявився доробок М. Семененка в таких галузях геологічної науки,

як петрографія, петрологія, петрохімія, геохронологія, стратиграфія, тектоніка, структурний аналіз, флюїдний режим процесів магматизму, метаморфізму й метасоматозу, геохімія рудних родовищ, формаційний аналіз, геологічне картування тощо.

У системі АН УРСР акад. М. Семененко став фундатором нових наукових напрямів тогочасної геологічної науки, які не втратили передових позицій і до нині, організатором фундаментальних досліджень, які принесли світову славу й визнання українській геологічній науці, ініціатором створення нових наукових академічних установ геологічного (Інститут геофізики, Інститут геології і геохімії горючих копалин, Інститут мінеральних ресурсів), а також фізичного, математичного, хімічного й біологічного профілів і, що, мабуть, для нас найвагоміше, засновником науково-дослідного інституту нового профілю – Інституту геохімії і фізики мінералів (ІГФМ) АН УРСР (1969) (з 1994 р. – Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення (ІГМР) НАН України) і творцем принципово нового за складом наукового колективу на базі відділів Інституту геологічних наук АН УРСР, які безпосередньо вивчали мінеральну речовину (відділи рудних родовищ, петрографії, регіональної геохімії, геохімії ізотопів і радіогеохронології, мінералогії, літології, кори звітрювання, а також сектор металогенії та низка лабораторій).

Пальма першості у становленні й розвитку нового напрямку в мінералогії – фізики мінералів в Україні – беззаперечно належить організатору і першому директорові ІГМФ академіку М. Семененку. Правильним є твердження відомого дослідника фізики мінералів О. Платонова (2005), що “маючи рідкісний дар наукового передбачення глибокого розуміння тенденцій розвитку геологічної науки в цілому і мінералогії зокрема, Микола Пантелеймонович тонко відчув перспективність нових підходів до вирішення багатьох актуальних геологічних проблем”.

М. Семененко однозначно підтримав і нову галузь геологічної науки, яка дає змогу розкрити динаміку мінералогенезу за включеннями палеофлюїдів, – учення про мінералоутворювальні флюїди (термобарогеохімію – мінералофлюїдологію – fluid inclusions research): “Методика вивчення газоводних включень підземної атмосфери флюїдів Землі створена й розробляється надалі в АН УРСР, завдяки працям В. А. Калужного та ін.” (1983). Дослідник уважав, що “важливу інформацію про флюїди в глибинах Землі дає змогу отримати методика вивчення газових включень, розроблена в АН УРСР” (1990).

Доктор геол.-мін. наук Віра Семененко зазначила (2005), що значною також є заслуга акад. М. Семененка у вивченні космічної речовини в Україні. У 1969 р. він очолив комітет з метеоритів АН УРСР, разом із Е. Собоновичем сприяв збору та обміну метеоритами з метою поповнення метеоритної колекції Центрального науково-природничого музею АН України, організації всесоюзних конференцій з космохімії й метеоритів, видання збірників за матеріалами цих конференцій. Важливим результатом космічних інтересів ученого стало створення киснево-водневої моделі Землі.

У життєвому і творчому шляху М. Семененка можна виділити чотири періоди: маріупольсько-бердянський (1905–1921), дніпропетровський (1921–1941), владикавказько-іркутський (1941–1944) та київський (1944–1996). Понад півстоліття припало на київський період, який був найпліднішим і найбагатшим як у науковому, так і в науково-організаційному доробку.

Микола Семененко народився 16 листопада 1905 р. передостаннім у багатодітній родині машиніста паровоза ст. Маріуполь. Коли не стало батька, Микола за допомоги старшого брата Данила вступив у реальне училище Бердянська, яке закінчив з відзнакою (1914–1920), а за час навчання у бердянській профтехшколі (1920–1921) став слюсарем-

інструментальником. Однак брат Данило Пантелеймонович, директор Криворізького коксохімічного заводу, порадив йому вступити до Дніпропетровського гірничого інституту (ДГІ) на машинобудівний факультет (1921), з якого Микола через рік перевівся на геологорозвідувальний факультет, відчувши своє справжнє покликання. І тут його підтримав професор Й. Танатар, добру пам'ять про якого як свого вчителя М. Семененко зберіг назавжди.

Випускник Дніпропетровського гірничого інституту (1927 р. з відзнакою) відразу ж став асистентом (1927–1931), захистив кандидатську дисертацію (1930), а згодом працював доцентом кафедри прикладної геології (1931–1937), деканом геолого-маркшейдерського факультету (1936), завідувачем кафедри петрографії ДГІ й одночасно професором Дніпропетровського університету (1937–1941). У 1937 р. захистив докторську дисертацію, 1939 р. обраний членом-кореспондентом АН УРСР.

Протягом 1941–1942 рр. М. Семененко завідував кафедрою петрографії Інституту кольорових металів у м. Владикавказ, а у 1942–1944 рр. працював в Іркутському гірничо-металургійному інституті. Ось таким був початок кар'єрного науково-педагогічного зростання майбутнього академіка.

Водночас на цьому етапі Микола Семененко обіймав низку відповідальних посад у геологічних установах виробничого й науково-дослідного профілів, зокрема: керівник партії Українського геологічного комітету, яка проводила дослідження кристалічних порід Дніпробуду (1928–1929), керівник Байкальської геохімічної експедиції Ради з вивчення продуктивних сил АН СРСР (1931), головний інженер Науково-дослідного гірничорудного інституту (1928–1929, м. Кривий Ріг).

Найвагоміший, київський період діяльності Миколи Пантелеймоновича розпочався з призначення його завідувачем відділу петрографії рудних родовищ і сектора геохімії Інституту геологічних наук (ІГН) АН УРСР (1944), який 1954 р. перейменували у відділ рудних родовищ, а в новоствореному ІГФМ АН УРСР 1969 р. – у відділ геології і геохімії рудних родовищ. У 1948 р. М. Семененка обрано дійсним членом АН УРСР, і він став академіком-секретарем АН УРСР, а з 1950 по 1970 рр. – віце-президентом АН УРСР; з 1944 по 1953 рр. працював також професором Київського університету, а у 1945–1948 рр. – заступником начальника управління у справах вищої школи. Після 20-літнього терміну перебування на посту віце-президента він повністю зосередився на роботі у створеному з його ініціативи ІГФМ АН УРСР на посаді директора (1969–1977). Далі знову основним місцем його праці стало завідування відділом геології і геохімії рудних родовищ (1977–1987), який він загалом очолював 43 роки. І на завершення кар'єри – призначення радником при дирекції Інституту (з 1987 р.).

Перу М. Семененка належить понад 600 наукових праць, з них понад 30 монографій, головню одноосібних. Одна з перших його статей “Новые контактово-метаморфические породы изумрудоносной полосы Троицкого прииска Уральских изумрудных копей” опублікована у Віснику науково-технічного гуртка ДГІ в 1928 р. До речі, якщо основою кандидатської дисертації були матеріали, зібрані на Уралі, то докторської, яку у вигляді монографії опубліковано 1941 р. під назвою “Петрографические исследования хребта Хамар-Дабан”, – результати дослідження геології докембрію хребта Хамар-Дабан у Забайкаллі в складі Байкальської геохімічної експедиції АН СРСР.

Опубліковані праці вченого присвячені таким науковим напрямам: метаморфізм, метасоматизм та метаморфічні формації; магматизм і систематика порід; проблеми металогенезу та структури рудних родовищ; геохронологія Українського щита. Він є та-

кож автором численних науково-популярних праць і навчального видання “Метаморфізм подвижних зон” (учеб. пособие для студ. геол. ф-тов ун-тов. Изд. 2-е доп. и перераб. Киев: Наук. думка, 1966. 298 с.).

Серед фундаментальних монографічних зведень М. Семененка назвемо такі: “Структура рудних полей Криворожских железорудных месторождений”, т. 1 (1946), “Парагенетический анализ и систематика метаморфических пород” (1954), “Петрография железисто-кремнистых формаций Украинской ССР” (1956), “Метаморфизм подвижних зон” (1963), “Геохронология докембрия Украины” (1965), “Геология и генезис докембрийских железисто-кремнистых и марганцевых формаций мира” (1972), “Критерии прогнозирования месторождений Украинского щита и его обрамления” (1975), “Железисто-кремнистые формации Украинского щита”: В 2 т. (1978), “Структура Криворожских месторождений богатых руд и закономерности их развития на больших глубинах” (1981), “Метабазитовые и кератофиновые алюмосиликатные формации центральной части Украинского щита” (1982).

Логічним підсумком фундаментальних досліджень ученого стало створення геохімічної киснево-водневої моделі Землі на підставі отриманих ним даних про геохімію сфер окисненої Землі, походження кори і склад мантиї, баланс стадій розвитку Землі, мінеральний і фазовий стан у глибинних сферах Землі, які узагальнено в таких працях: “Кислородно-водородная модель Земли” (1974), “Континентальная кора” (1975), “Геохимия сфер Земли” (1983), “Кислородно-водородная модель Земли” (1990) та ін.

Вражають успіхи професора Миколи Семененка на педагогічній ниві, адже, крім сотень студентів, які слухали його лекції, він підготував 52 кандидатів і 12 докторів наук. Серед його учнів – академіки та члени-кореспонденти, професори, доценти, які сьогодні продовжують його дослідження і прокладають власні шляхи у Науці за його ідеями, думками й помислами.

Геологію і України, й інших держав М. Семененко вивчав не в кабінеті, а на відслоненнях, у гірничих виробках і за свердловинами. Ось далеко не повний перелік країн, де побував дослідник: Туніс, Алжир, Марокко, Гвінея (1952), Японія, Китай (1953), Франція (1955, 1973), Мексика (1956), Болгарія (1957, 1965, 1980), Данія, Швеція (1960, 1967), Румунія (1961, 1969, 1970, 1981), Польща (1962, 1963), Індія (1964), Югославія, Канада (1967), Чехословаччина (1968, 1973), Швейцарія, Угорщина (1969), Бельгія (1971); зібрані там колекції ретельно досліджено, зроблені записи детально проаналізовано, що в підсумку дало поштовх новим ідеям.

М. Семененко гідно представляв українську геологічну науку на міжнародних, всесоюзних і республіканських форумах, зокрема, він неодмінний учасник усіх Міжнародних геологічних конгресів, розпочинаючи з XIX (1952) і по XXVII (1984). У 1953 р. брав участь у роботі Міжнародної конференції з мінеральних ресурсів країн Азії і Далекého Сходу (Японія, Китай), 1955 р. – Міжнародного симпозіуму з петрографії (Франція), 1966 р. – II Міжнародного симпозіуму з абсолютної геохронології (Київ), 1967 р. – Міжнародної конференції з геохронології докембрію (Канада), 1969 р. – Міжнародного колоквиуму з абсолютної геохронології (Швейцарія), 1971 р. – Європейського колоквиуму з геохронології (Бельгія), 1973 р. – Наукового комітету № 3 ради Міжнародної геологічної програми (Франція). Від IV конгресу Карпато-Балканської геологічної асоціації (КБГА) (1958 р.) по XII конгрес (1981) був головою радянської делегації. Микола Семененко – член Геологічного товариства Франції, редакційної комісії з Міжнародної тектонічної карти Європи, Міжнародної комісії з абсолютної геохронології, бюро Відділення наук

про Землю НАН України, голова Наукової ради “Геохімія земної кори і закономірності рудоутворення”.

Наукові, педагогічні й організаторські здобутки вченого нерозривно пов’язані з його громадською діяльністю. Упродовж багатьох років Микола Семененко – голова Українського республіканського комітету захисту миру (1951–1965). Його неодноразово обирали депутатом Дніпропетровської та Київської міськрад.

І завжди академік М. Семененко вирізнявся активною громадянською позицією! У ті складні часи він вніс свою лепту у збереження доброго імені академіка Євгена Лазаренка, не побоявшись у період компартійних гонінь узяти його разом з колективом відділу мінералогії до ІГФМ АН УРСР. А чого вартує його горда відповідь на пропозицію балотуватися у члени-кореспонденти АН СРСР, що він уже є академіком АН УРСР! Беручи участь у незліченних міжнародних, всесоюзних і республіканських конгресах, з’їздах, конференціях, симпозіумах, нарадах, комісіях, він гідно й беззастережно завжди пропагував досягнення української геологічної науки.

До своїх останніх днів, незважаючи на поважний вік, академік Микола Пантелеймонович Семененко залишався з колективом уже радником уже дирекції заснованого, виплеканого і багато років очолюваного ним ІГФМ, тому недаремно Постановою Президії НАН України від 7 грудня 2006 р. № 206 Інституту (уже ІГМР) присвоєне ім’я М. П. Семененка: ІГМР імені М. П. Семененка НАН України – це звучить гордо! Біля входу до Інституту 16 листопада 2005 р. встановили його погруддя, виготовлене скульптором Олександром Скобліковим у 1970-х роках. Таке ж погруддя зберігається на батьківщині вченого – у Маріупольському краєзнавчому музеї.

Не перерахувати державних і міжнародних нагород, наукових премій Миколи Семененка. Серед них, зокрема, медаль “За доблесну працю” (1944), орден “Знак пошани” (1948), медаль “За відновлення чорної металургії” (1951), два ордени Леніна (1954, 1958), звання “Заслужений діяч науки Української РСР” (1957), Срібна медаль Всесвітньої Ради Миру (1959), орден Трудового червоного прапора (1965), орден Жовтневої революції (1971), лауреат Державної премії УРСР (1973), Почесна грамота Радянського комітету захисту миру (1974), Почесна грамота Президії Верховної Ради Української РСР (1975), Диплом першого ступеня товариства “Знання” (1976), премія імені В. І. Вернадського АН УРСР (1981), Орден Дружби народів (1985), Велика пам’ятна медаль ВДНГ СРСР (1988).

Видатний учений і організатор науки й педагогічного процесу в Україні, академік Микола Семененко був надзвичайно цілісною людиною у своїй любові до геології, якій вірно служив усе життя. Таким цілеспрямованим і натхненним він закарбувався в нашій пам’яті, пам’яті наукової геологічної спільноти України та ближнього й далекого зарубіжжя, усіх, хто його знав і поважав, з ким він співпрацював і спілкувався, здійснював творчі задуми і досягав нових наукових звершень. Миколу Семененка вирізняли незвичайна цілеспрямованість, зібраність, уміння концентруватися, нестандартність мислення, гострота бачення і феноменальність пам’яті, а наснаги на всіх перипетіях надавала повна віддача у праці, що примножувало авторитет та повагу і геологічної наукової, і просто людської спільноти. А досвід Хамар-Дабана, який відіграв першорядну роль у його долі, допомагав йому долати всі труднощі на життєвому й творчому шляхах.

Академік Микола Пантелеймонович Семененко відійшов у вічність на 91-му році життя, залишившись назавжди з українською геологічною наукою.

**OUTSTANDING UKRAINIAN SCIENTIST
OF THE TWENTIETH CENTURY
ACADEMICIAN MYKOLA PANTELEIMONOVYCH SEMENENKO
(to the 110th anniversary from birthday)**

O. Matkovskyi¹, I. Naumko²

*¹Ivan Franko National University of Lviv,
4, Hrushevskiy St., 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

*²Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NASU,
3a, Naukova St., 79060 Lviv, Ukraine
E-mail: igggk@mail.lviv.ua*

The life and career of Mykola Panteleimonovych Semenenko, an outstanding Ukrainian Soviet scientist in the field of petrology, geochemistry, geochronology and ore content of Precambrian and Phanerozoic have been analyzed.

It is possible to allocate four periods in the life and career of M. Semenenko: Mariupol-Berdyansk (1905–1921), Dnipropetrovsk (1921–1941), Vladykavkaz-Irkutsk (1941–1944) and Kyiv (1944–1996).

M. Semenenko is the author of more than 600 scientific works, including more than 30 monographs, mainly sole. Published works are devoted to such fields of research: metamorphism, metasomatism and metamorphic formations; magmatism and systematic classification of rocks; problems of metal-bearingness and structure of ore deposits; geochronology of the Ukrainian shield.

M. Semenenko was the founder of new scientific directions of the then geological science, which have not lost the advanced positions now. He was the organizer of the fundamental researches that brought international fame and recognition of the Ukrainian geological science. Mykola Semenenko – the initiator of creation of new scientific academia of geological, physical, mathematical, chemical and biological profiles, the founder of the research institute of a new profile – Institute of Geochemistry and Physics of Minerals (now Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NASU). He contributed to the establishment and development of a new direction in mineralogy – physics of minerals in Ukraine.

Also the merit of the academician M. Semenenko in the study of cosmic matter in Ukraine is significant. The important result of the space interests of scientist was the creation of oxygen-hydrogen model of the Earth.

Key words: Mykola Panteleimonovych Semenenko, Ukraine, petrology, geochronology, geochemistry of ore deposits, Precambrian, physics of minerals.

УДК 549-05(477)

ДО 100-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ АКАДЕМІКА ОЛЕКСАНДРА СЕРГІЙОВИЧА ПОВАРЕННИХ

О. Матковський

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

У лютому 2015 р. минуло 100 років від дня народження академіка О. С. Поваренних – видатного українського вченого-новатора, мінералога і кристалохіміка, засновника кристалохімічного напрямку в мінералогії в Україні та української наукової школи з кристалохімії і фізики мінералів.

Олександр Сергійович народився 3 лютого 1915 р. у Петрограді. У 1932 р. вступив до Ташкентського геологорозвідувального технікуму, а 1935 р. – до Середньоазійського індустріального інституту (м. Ташкент), гірничий факультет якого успішно закінчив 1940 р. У роки Другої світової війни воював на фронті, пройшов шлях від солдата до капітана, начальника штабу інженерного батальйону.



Після війни Олександр Поваренних навчався в аспірантурі Ленінградського гірничого інституту (нині Санкт-Петербурзький технічний університет). У 1949 р. захистив кандидатську дисертацію й переїхав у Кривий Ріг, де працював до 1960 р. спочатку асистентом, а потім доцентом, професором і завідувачем кафедри мінералогії і кристалографії Криворізького гірничорудного інституту (нині Криворізький національний університет). У 1957 р. О. Поваренних захистив докторську дисертацію і згодом отримав учене звання професора.

У 1960 р. О. Поваренних переїхав до Києва й відтоді працював завідувачем відділу мінералогії і кристалохімії спочатку в Інституті геологічних наук, а потім – в Інституті геохімії і фізики мінералів АН УРСР (нині Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені акад. М. П. Семененка НАН України). У 1969 р. Олександра Сергійовича обрано членом-кореспондентом, а 1973 р. – академіком АН УРСР. Помер учений після тяжкої хвороби 5 травня 1986 р.

Спектр наукових досліджень О. Поваренних достатньо широкий і багатогранний: кристалохімія, фізика мінералів, історія і методологія мінералогії та геології, питання філософії природознавства. Він є автором понад 400 публікацій, серед яких шість монографій і близько 80 рецензій.

У 1950-х роках учений опублікував серію статей, присвячених розробці кристалохімічної теорії властивостей мінералів. Він проаналізував з кристалохімічних позицій природу основних фізичних і фізико-хімічних властивостей мінералів – блиск, забарв-

лення, люмінесценцію, кристалооптичні, магнітні, механічні й електричні властивості, температуру плавлення тощо.

Найвизначніше новаторське досягнення О. Поваренних, яке має світове значення, – це створення кристалохімічної класифікації мінеральних видів. Її наведено у фундаментальній монографії “Кристаллохимическая классификация минеральных видов” (1966). У 1972 р. цю працю видано в США у двох томах англійською мовою (з деякими авторськими доповненнями). За цю книгу вчений удостоєний премії імені В. І. Вернадського АН УРСР. У праці наведено оригінальну систематику всіх відомих на той час мінералів зі стислою характеристикою кожного мінерального виду, цікаву історію періодизації мінералогії, оригінальні визначення основних понять мінералогії – мінерального виду, підвиду, різновиду й відміни, викладено принципи написання кристалохімічних формул і складання раціональних назв мінералів.

З кристалохімічних позицій учений детально дослідив природу однієї з найважливіших властивостей мінералів – твердості – і вивів її основне рівняння. У цьому сенсі найвідомішою є монографія О. Поваренних “Твердость минералов” (1963), у якій наведено приклади застосування рівняння твердості для вирішення завдань, пов’язаних із синтезом твердих і надтвердих матеріалів. Учений започаткував симетрично-статистичний напрям у мінералогії (розподіл мінералів за сингоніями, видами симетрії та просторовими групами) та ІЧ-спектроскопічні дослідження мінералів. У праці “Связь ИЧ-спектров с кристаллохимическими факторами” (1970) О. Поваренних запропонував універсальне рівняння силової константи для кількісної оцінки частоти основних характеристичних смуг коливання в ІЧ-спектрах мінералів, яке дає змогу вирішувати низку важливих завдань – від теоретичних проблем мінералогії і кристалохімії, точної діагностики мінералів до питань генетичної мінералогії. Результати широкомасштабних досліджень мінералів різних класів висвітлені в численних публікаціях (значна їхня частина – разом з учнями – С. Геворкян, О. Платоновим, А. Тарашаном та ін.) і узагальнені в тритомній рукописній праці “Природа химической связи и опись инфракрасных спектров минералов”, яка на той час була найповнішим довідником з ІЧ-спектрів мінералів (близько 2 200 мінеральних видів).

Вагомим є внесок О. Поваренних в історіографію мінералогічної науки. Дослідник дійшов висновку, що підставою для виділення періодів чи етапів історії мінералогії є ступінь вивченості природи мінералів. Учений приділяв значну увагу питанням методології не тільки в мінералогії, а й під час вивчення загальногеологічних проблем. З його ініціативи та за його редакцією почали видавати спеціальні наукові збірники: “Диалектика развития и теория познания геологии” (1970), “Методологические вопросы геологических наук” (1974), “Методологические проблемы геологии” (1975).

Багатогранною була науково-організаційна діяльність О. Поваренних. Він був членом-кореспондентом Міжнародного комітету з історії геологічних наук, з 1961 по 1970 рр. очолював Українське відділення Всесоюзного мінералогічного товариства, на базі якого заснував республіканський міжвідомчий збірник “Конституция и свойства минералов” (1966–1979) і був його незмінним редактором. Олександр Сергійович також був членом редколегій багатьох наукових видань, редактором наукових збірників і монографій, заступником головного редактора “Мінералогічного збірника”. Учений брав активну участь у багатьох наукових форумах (Міжнародні геологічні конгреси, з’їзди Міжнародної мінералогічної асоціації, Карпато-Балканської геологічної асоціації та ін.),

був організатором і головою оргкомітету Третьої всесоюдної наради з ізоморфізму в Києві, одним із організаторів Першої всесоюдної школи з фізики мінералів.

Науковий та науково-організаційний доробок Олександра Сергійовича Поваренних високо оцінено на державному та міжнародному рівнях. Його обрано почесним членом Всесоюзного та Українського мінералогічних товариств, дійсним членом мінералогічних товариств Великої Британії, Ірландії, Франції, Італії, США, Канади, Японії та інших країн. Він є лауреатом Державної премії УРСР у галузі науки і техніки та вже згадуваної премії імені В. І. Вернадського АН України, удостоєний почесного звання Заслуженого діяча науки і техніки УРСР, нагороджений орденами і медалями.

Пам'яті акад. О. Поваренних присвячено окремі номери "Мінералогічного журналу" (1995. Т. 17. № 1; 2005. Т. 27. № 2; 2015. Т. 37. № 1), публікації на сторінках "Записок Українського мінералогічного товариства" та "Мінералогічного збірника".

ХРОНІКА

СЛИВКО ЄВГЕНІЯ МАРТИНІВНА (до 60-річчя від дня народження)

У жовтні 2015 р. виповнилося 60 років Євгенії Мартинівні Сливко – кандидату геологічно-мінералогічних наук, доценту кафедри екологічної та інженерної геології і гідрогеології Львівського національного університету імені Івана Франка, відповідальному секретареві редколегії “Мінералогічного збірника”.

Євгенія Сливко народилася 31 жовтня 1955 р. у м. Львові в сім’ї геологів. Батьки закінчили геологічний факультет Львівського державного університету імені Івана Франка та аспірантуру на кафедрі мінералогії під керівництвом проф. Євгена Костянтиновича Лазаренка, захистили кандидатські дисертації. Батько Мартин Матвійович (1926–1979) був доцентом кафедри мінералогії геологічного факультету, а мама Олена Петрівна (1927–2008) – старшим науковим співробітником Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України.

У 1973 р. Євгенія закінчила з золотою медаллю середню школу № 4 і вступила на геологічний факультет ЛДУ імені Івана Франка. У 1978 р. завершила навчання й отримала диплом з відзнакою за спеціальністю “геохімія”, одержала скерування на роботу в НДЧ геологічного факультету (працювала на посаді інженера та молодшого наукового співробітника). У 1981–1984 рр. навчалася в аспірантурі на кафедрі мінералогії під керівництвом проф. О. Матковського, у 1986 р. захистила кандидатську дисертацію “Мінералогія и вопросы генезиса докембрийских конгломератов Белокоровичской структуры (Украинский щит)”. Відтоді до 1994 р. працювала на посаді старшого наукового співробітника Галузевої науково-дослідної лабораторії вивчення речовинного складу рудоносних формацій, а протягом 1994–2000 рр. була її завідувачем, 2000–2002 – асистент, доцент кафедри мінералогії, 2002–2004 – завідувач міжкафедральної лабораторії рентгеноструктурного аналізу і за сумісництвом доцент кафедри петрографії. З 1 вересня 2004 р. – доцент кафедри екологічної та інженерної геології і гідрогеології.

Значним є доробок Є. Сливко в навчальній і навчально-методичній роботі. Вона викладала і викладає курси “Мінералогічний аналіз”, “Космічна мінералогія”, “Загальна геохімія”, “Основи мінералогії, петрографії і літології”, “Вступ до фаху”, “Екологія України”, “Екологічна геологія”, “Екологічна геологія техногенно перевантажених територій”, “Екологічна геологія міст і промислово-міських агломерацій”, “Геохімія токсичних елементів”, “Економіка природокористування”, “Заповідна справа”, “Екологічне право”, “Екологічне законодавство України”, “Організація управління в екологічній діяльності”, “Екологічний аудит та ОВНС”, “Нормування антропогенного навантаження на природне середовище”, “Українська мова за професійним спрямуванням” та ін. До всіх дисциплін складено навчальні й робочі програми. Євгенія Сливко бере активну участь в організації та проведенні першої навчальної практики, керує написанням курсових, дипломних і магістерських робіт, науковою роботою студентів; неодноразово була радником групи і членом Державної екзаменаційної комісії за напрямом підготовки 6.040106 та за спеціальністю 7.04010601 і 8.04010601 – екологія та охорона навколишнього середовища.



О. Матковський та Є. Сливко на з'їзді Українського мінералогічного товариства, м. Київ, 2001.



Доцент Є. Сливко зі студентами-геохіміками після іспиту з мінералогічного аналізу, 2002.

Є. Сливко – автор і співавтор низки навчальних і навчально-методичних праць, зокрема: співавтор підручника “Основи мінералогії України” / О. І. Матковський, В. І. Павлишин, Є. М. Сливко, 2009; автор трьох текстів лекцій: “Космічна мінералогія” (2002), “Мінералогічний аналіз” (2004), “Загальна геохімія” (2006); співавтор циклу лекцій з курсу “Методи мінералогічних досліджень (для студентів напряму підготовки 6.040103 – геологія). Ч. 1, 2 / С. М. Бекеша, Є. М. Сливко, Н. Т. Білик (2013); двох методичних посібників “Методичний посібник з виконання та оформлення кваліфікаційної роботи для студентів геологічного факультету за спеціальністю 7.04010601 та 8.04010601 – екологія та охорона навколишнього середовища” / [Укладачі П. Волошин, І. Книш, Є. Сливко], 2013, “Методичний посібник з фахових вступних випробувань для магістрів і спеціалістів геологічного факультету за спеціальністю 7.04010601 та 8.04010601 – еко-

логія та охорона навколишнього середовища (у 4 ч.)” / [Укладачі П. Волошин, В. Дяків, І. Книш, П. Ніколенко, Є. Сливко, В. Харкевич], 2014.

Багатогранною є науково-дослідна робота Є. Сливко. Вона є автором чи співавтором п'яти монографій, трьох довідково-інформаційних і двох довідково-бібліографічних видань, 80 статей, 64 тез і матеріалів конференцій, 22 наукових звітів.



Засідання спеціалізованої вченої ради геологічного факультету (захист Ф. Зузуком докторської дисертації), 2005. Зліва направо: офіційний опонент І. Попівняк, учений секретар ради Є. Сливко, голова ради М. Павлунь.



Виступ Є. Сливко на презентації першого видання книги “Геологічний факультет Львівського національного університету імені Івана Франка (1945–2005)”, 2009.

Початок наукової діяльності Є. Сливко пов'язаний з дослідженнями акцесорних мінералів і літолого-мінералогічним вивченням золотоносних докембрійських конгломератів Українського щита. Подальші дослідження були спрямовані головню на вивчення різноманітних аспектів золото- й алмазносності надр України. Під час роботи в Галузевій науково-дослідній лабораторії речовинного складу рудоносних формацій та організованому в межах факультету Інституті геології і мінералогії золота, кольорових металів і алмазів України (1994–1999) брала участь у виконанні міжгалузевого проекту “Золото

Україні” і тем Міністерства освіти і науки України з вивчення золото- й алмазонасності різних регіонів країни. Разом з групою д-ра геол.-мін. наук Г. Яценка провадила активні дослідження Клинівського родовища золота на Українському щиті та алмазонасних формацій України. Результати цих досліджень узагальнені в трьох колективних монографічних зведеннях: “Месторождения золота в гнейсовых комплексах докембрия Украинского щита” (Г. М. Яценко, А. К. Бабынин, Е. М. Сливко и др., 1998); “Алмазонасные формации и структуры юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы. Опыт минерагении алмаза” (Г. М. Яценко, Д. С. Гурский, Е. М. Сливко и др., 2002), “Металогения золота протоплатформных структур Украинского щита (Кіровоградський блок)” (Г. М. Яценко, О. В. Гайовський, Е. М. Сливко та ін., 2009).



Співробітники кафедри екологічної та інженерної геології і гідрогеології, 2012.

Зліва направо сидять: І. Книш, Ю. Боруцька, В. Дяків, стоять: П. Волошин, П. Ніколенко, Є. Сливко, А. Бучацька, В. Марусяк, О. Столяр, О. Гинда, М. Бондаренко, В. Харкевич, Ю. Крупський.

Останніми десятиліттями Є. Сливко брала активну участь у підготовці та виданні ще двох фундаментальних монографічних праць з циклу “Мінерали Українських Карпат” – “Силікати” (О. Матковський, В. Квасниця, ... Є. Сливко та ін., 2011), “Процеси мінералоутворення” (О. Матковський, П. Білоніжка, ... Є. Сливко та ін., 2014). Вона також є співавтором трьох довідково-інформаційних видань: “Кафедра мінералогії Львівського національного університету імені Івана Франка (1864–2004)” (О. Матковський, П. Білоніжка, Л. Скакун, Є. Сливко, 2004), “Геологічний факультет Львівського національного університету імені Івана Франка (1949–2005)” (П. Білоніжка, О. Матковський, М. Павлунь, Є. Сливко, 2008), “Геологічний факультет Львівського національного університету імені Івана Франка”: видання друге, перероблене і доповнене (П. Білоніжка, О. Матковський, М. Павлунь, Є. Сливко, 2010), а також двох довідково-бібліографічних видань: “Орест Матковський: учений, педагог, організатор науки і освіти” (до 80- і 85-річчя від дня народження) (автори й упорядники П. Білоніжка, Є. Сливко та ін., 2009, 2014).

Серед статейних публікацій важливими є такі узагальнювальні праці: “Мінералогічні ознаки високо- і низькотемпературного метасоматозу на Клинівському золоторудному

родовищі” (2000), “Опал в породах України” (2005), “Берил у геологічних утвореннях України” (2007) та ін.

Дослідниця була відповідальним виконавцем або співвиконавцем держбюджетних і госпдоговірних тем, пов’язаних з вивченням різноманітних аспектів золото- й алмазоносності України. Результати досліджень за цими темами висвітлені у 22 наукових звітах.

Євгенія Сливко брала участь або представляла доповіді на понад 50 наукових конференціях і нарадах різного рангу, зокрема, на з’їздах Всесоюзного й Українського мінералогічних товариств, 16-му симпозіумі Міжнародної мінералогічної асоціації (Піза, 1994), 16-му конгресі Карпато-Балканської геологічної асоціації (Відень, 1998), 10-му конгресі Європейської геологічної спілки (Страсбург, 1999), а також 30-, 31- та 33-му Міжнародних геологічних конгресах.



Учасники Восьмих наукових читань імені акад. Євгена Лазаренка на тему “Мінералогія: сьогодні і майбуття”, присвячених 150-річчю заснування кафедри мінералогії у Львівському університеті, 2014.

Зліва направо: І. Наумко, І. Мисяк, О. Матковський, Є. Сливко, П. Білоніжка.

Надзвичайно активною є науково-організаційна діяльність Є. Сливко. З 1999 р. вона є відповідальним секретарем “Мінералогічного збірника” і готує до друку комп’ютерний варіант видання, тривалий час є вченим секретарем Львівського відділення Українського мінералогічного товариства, з 1992 по 2011 рр. була вченим секретарем спеціалізованої вченої ради геологічного факультету із захисту кандидатських і докторських дисертацій.

Євгенія Мартинівна неодноразово була вченим секретарем оргкомітету різних наукових форумів, організованих на факультеті, готувала до друку збірники матеріалів і тез цих форумів.

Євгенії Сливко притаманний редакторський талант, який вона успадкувала від своїх батьків, високі людські риси, доброзичливість, уміння згуртувати навколо себе друзів. Вона любить музику і спів. Її надзвичайно активна науково-педагогічна діяльність неодноразово відзначена подяками і грамотами ректора університету.

Свій ювілей Є. Сливко зустрічає у розквіті творчих сил як знаний науковець, педагог і здібний організатор науки й освіти. Вона заслужила авторитет і повагу серед широкого кола геологів та наукової громадськості як України, так і за її межами. Віддаючи Євгенії Мартинівні належне як талановитому вченому, чуйній, добрій, порядній людині, тепло і щиро вітаємо її зі світлим ювілеєм, зичимо доброго здоров'я й довголіття, любові, творчих задумів та нових звершень.

*Редколегія “Мінералогічного збірника”, колективи кафедр мінералогії, екологічної та інженерної геології і гідрогеології, петрографії, колеги і друзі
О. Матковський, І. Наумко, М. Павлунь,
П. Волошин, Л. Скакун, П. Білоніжка, В. Гулій*

ВТРАТИ НАУКИ

МИХАЙЛО ПЕТРОВИЧ ГАБІНЕТ



Шістнадцятого листопада 2015 р. помер відомий учений у галузі мінералогії, літології та геохімії, кандидат геолого-мінералогічних наук, старший науковий співробітник Проблемної геохімічної лабораторії Львівського університету (1957–1974) та Інституту геології і геохімії горючих копалин АН УРСР (1974–1988) Михайло Петрович Габінет.

Михайло Габінет народився 6 листопада 1925 р. у с. Чорнивода Городоцького р-ну Хмельницької обл. Учасник Другої світової війни, у лютому 1945 р. під час боїв за звільнення м. Живця (Польща) від німецько-фашистських загарбників його важко поранили.

Після війни М. Габінет закінчив підготовчі курси за десятий клас і вступив на геологічний факультет Львівського державного університету імені Івана Франка. Ще в студентські роки брав участь у геологічній експедиції на Урал під керівництвом Є. Лазаренка; під час цієї експедиції зібрано унікальні взірці мінералів, які значно поповнили фонди Мінералогічного музею університету.

У 1951 р. М. Габінет закінчив університет і одержав скерування на роботу в м. Краснодар. Упродовж 1951–1954 рр. працював у Північнокавказькому відділенні Всесоюзної спецконтори “Нефтегазосъемка”, яку 1953 р. реорганізували в геохімічну експедицію ВНДГНГ. Михайло Петрович очолював виробничі й тематичні гідрогеохімічні партії, завданням яких було вивчення підземних вод у зв’язку з нафтогазоносністю регіону. Унаслідок цих досліджень М. Габінет разом з В. Котовим склав гідрогеохімічну карту Краснодарського, Ставропольського країв, Калмикії, Грозненської та південної частини Ростовської областей, на якій виділено перспективні райони на розшуки родовищ нафти й газу.

Після закінчення робіт дослідник повернувся до Львова і протягом 1954–1957 рр. навчався в аспірантурі в Інституті геології корисних копалин АН УРСР (нині Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України) під керівництвом проф. Є. Лазаренка. У 1958 р. захистив кандидатську дисертацію “Минералогия пород менилитовой серии Восточных Карпат”. З 1957 по 1974 рр. працював у Проблемній геохімічній лабораторії Львівського університету на посаді молодшого та старшого наукового співробітника.

У 1974 р. унаслідок реорганізації Проблемної геохімічної лабораторії М. Габінет перейшов на роботу в Інститут геології і геохімії горючих копалин АН УРСР, де працював спочатку у відділі колекторів нафти і газу, а потім – у відділі седиментології провінцій горючих копалин. У 1988 р. вийшов на пенсію.

Михайло Габінет – автор і співавтор понад 100 наукових праць, у тім числі п’яти монографій: “Мінералогія осадових утворень Прикарпаття” (Львів, 1962; співавтори Є. К. Лазаренко, О. П. Сливко); “Геология и полезные ископаемые Украинских Карпат” (Львов, 1976. Ч. 1; Львов. 1977. Ч. 2; соавтори Я. О. Кульчицкий, О. И. Матковский,

А. А. Ясинская); “Литология и породы-коллекторы на больших глубинах в нефтегазоносных провинциях Украины” (Киев, 1983; соавторы Д. В. Гуржий, А. Е. Киселев и др.); “Постседиментационные преобразования флиша Украинских Карпат” (Киев, 1985).

У зазначених монографіях і численних наукових статтях викладено результати геологічних і детальних мінералогічних, літологічних та геохімічних досліджень: вивчено мінеральний склад тонкодисперсних шаруватих силікатів, карбонатів і силіцитів, уміст і особливості розсіяної органічної речовини, груповий та ізотопний склад вуглецю бітумоїдів у крейдовому й палеогеновому фліші Українських Карпат та ін. З’ясовано геологічні та фізико-хімічні умови осадоагромадження в седиментаційних басейнах, утворення флішу, післяседиментаційні зміни флішової товщі Українських Карпат та деякі проблеми утворення нафти й газу.

Дані, що їх отримав М. Габінет, мають важливе теоретичне і прикладне значення. Вони є не тільки вагомим внеском у вивчення літогенезу осадових порід складчастих областей, а й мають практичну значимість для прогнозування розшукових робіт на нафту й газ у Карпатському регіоні, особливо на великих глибинах.

Багато уваги М. Габінет приділяв науково-організаційній роботі. Протягом 1961–1974 рр. він був ученим секретарем Львівського геологічного товариства при Львівському університеті, відповідальним секретарем редакційної колегії збірників “Вопросы минералогии осадочных образований” (1966–1970) та “Вопросы геологии Карпат” (1967), разом з проф. Д. Бобровником – відповідальним редактором збірника “Вопросы литологии и петрографии” (1969, 1973).

Михайло Габінет брав активну участь в організації і проведенні наукових засідань Львівського геологічного товариства, всесоюзних нарад з мінералогії глин (1957), мінералогії осадових порід (1955), першого засідання Комісії мінералогії і геохімії Карпато-Балканської геологічної асоціації (1961).

Колектив геологічного факультету висловлює щире співчуття родині та близьким Михайла Петровича. Світла пам’ять про нього залишиться в наших серцях назавжди.

*Редколегія “Мінералогічного збірника”,
Орест Матковський, Петро Білоніжка*

ЗМІСТ

<i>В. Мельничук, В. Приходько</i> ОБГРУНТУВАННЯ ІНВЕСТИЦІЙ У ВИВЧЕННЯ Й ОСВОЄННЯ ПОКЛАДІВ МІДІ НА ПРИКЛАДІ РУДОПРОЯВУ ЖИРИЧІ (ВОЛИНЬ).....	4
<i>М. Ковальчук, Ю. Крошко, О. Шестаков</i> ЗОЛОТО, МІДЬ І СРІБЛО В КОРІ ЗВІТРЮВАННЯ РУДОНОСНИХ ПОРІД РОДОВИЩА БАЛКА ШИРОКА.....	14
<i>В. Гулій, В. Степанов, Н. Білик, І. Побережська</i> ОСОБЛИВОСТІ МІНЕРАЛЬНОГО СКЛАДУ ТА ПОХОДЖЕННЯ КАРБОНАТИТІВ СІПЛІНЬЯРВІ (ФІНЛЯНДІЯ).....	25
<i>Н. Кичань, А. Гіріч, С. Ширінбекова, В. Сливінський</i> СКУЛЬПТУРА ПОВЕРХНІ ВІДКОЛУ МЕТЕОРИТА ЧЕЛЯБІНСЬК (LL5).....	37
<i>Т. Горovenko</i> МОРФОЛОГІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА КРИСТАЛІВ РАБДИТУ В ПАЛАСИТІ ОМОЛОН.....	46
<i>Г. Яценко, С. Бекеша, О. Гайовський, І. Яценко</i> ФЛЮЇДИЗАТНО-ЕКСПЛОЗИВНИЙ РУДОГЕНЕЗ І МІНЕРАГЕНІЯ ОКРАЇНИ СХІДНОЄВРОПЕЙСЬКОЇ ПЛАТФОРМИ В МЕЖАХ УКРАЇНИ.....	55
<i>Н. Зинчук</i> ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ В ЗЕМНОЙ КОРЕ В СВЯЗИ С ПОИСКАМИ АЛМАЗНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ.....	62
<i>І. Лазарева</i> ІНФОРМАТИВНІСТЬ ТИПІЗАЦІЇ МОНАЦИТУ З МЕТАСОМАТИТІВ ЗА ФІЗИЧНИМИ, МОРФОЛОГІЧНИМИ ТА ГЕОХІМІЧНИМИ ОЗНАКАМИ...	83
<i>Л. Дерский</i> ЭПР-ХАРАКТЕРИСТИКИ КВАРЦА ЗОЛОТОРУДНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МУРУНТАУ (УЗБЕКИСТАН).....	93
<i>М. Братусь, І. Наумко, Ю. Белецька, Л. Скульська, М. Любка, О. Хренов</i> МІНЕРАЛЬНИЙ СКЛАД БЕНТОНІТОВИХ ГЛИН ІЛЬНИЦЬКОГО РОДОВИЩА ЗАКАРПАТТЯ.....	99
<i>П. Білоніжка, Ю. Дацюк</i> УЧАСТЬ МІКРООРГАНІЗМІВ В УТВОРЕННІ ОСАДОВИХ ПОРІД, РУД І МІНЕРАЛІВ.....	119

<i>Г. Занкович, І. Наушко</i> КАЛЬЦИТ ПРОЖИЛКОВО-ВКРАПЛЕНОЇ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ У ВІДКЛАДАХ ПІВНІЧНО-ЗАХІДНОЇ ЧАСТИНИ КРОСНЕНСЬКОЇ ЗОНИ (УКРАЇНСЬКІ КАРПАТИ).....	126
<i>В. Ревер, Ю. Дацюк</i> ОСОБЛИВОСТІ МІКРОСТРУКТУРИ ТА МІНЕРАЛЬНОГО СКЛАДУ ЕОЦЕНОВИХ ПОРІД ПІВНІЧНО-ЗАХІДНОГО ШЕЛЬФУ ЧОРНОГО МОРЯ...	141
<i>О. Костюк</i> ГЕОХІМІЯ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ ПАЛЕОЦЕНОВИХ ВІДКЛАДІВ ЯРЕМЧАНСЬКОГО ГОРИЗОНТУ (СКИБОВА ЗОНА УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ).....	149
<i>П. Білоніжка</i> БІОГЕОХІМІЯ ЙОДУ.....	164
ІСТОРІЯ НАУКИ	
<i>О. Кравчук</i> ТЕРНИСТИЙ ЖИТТЄВИЙ ШЛЯХ Я. В. САМОЙЛОВА (1870–1925).....	172
<i>О. Матковський, І. Наушко</i> ВИДАТНИЙ УКРАЇНСЬКИЙ УЧЕНИЙ ХХ ст. АКАДЕМІК МИКОЛА ПАНТЕЛЕЙМОНОВИЧ СЕМЕНЕНКО (ДО 110-х РОКОВИН ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ).....	181
<i>О. Матковський</i> ДО 100-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ АКАДЕМІКА ОЛЕКСАНДРА СЕРГІЙОВИЧА ПОВАРЕННИХ.....	187
ХРОНІКА	
СЛИВКО ЄВГЕНІЯ МАРТИНІВНА (ДО 60-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ).....	190
ВТРАТИ НАУКИ	
<u>МИХАЙЛО ПЕТРОВИЧ ГАБІНЕТ</u>	196

CONTENTS

<i>V. Melnychuk, V. Pryhodko</i> JUSTIFICATION OF INVESTMENTS IN EXPLORATION AND DEVELOPMENT OF COPPER DEPOSITS ON THE EXAMPLE OF THE ORE OCCURRENCE ZHYRYCHI (VOLYN).....	4
<i>M. Kovalchuk, Yu. Kroshko, O. Shestakov</i> GOLD, COPPER AND SILVER IN THE CRUST OF WEATHERING OF ORE-BEARING ROCKS AT THE BALKA SHYROKA DEPOSIT.....	14
<i>V. Guliy, V. Stepanov, N. Bilyk, I. Poberezhska</i> PECULIARITIES OF THE MINERAL COMPOSITION AND ORIGIN OF THE SHILLINJARVI CARBONATITES (FINLAND).....	25
<i>N. Kychan, A. Girich, S. Shyrinbekova, V. Slyvinskyi</i> SCULPTURE OF BROKEN SURFACE OF THE CHELYABINSK (LL5) METEORITE.....	37
<i>T. Horovenko</i> MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS OF RHABDITE CRYSTALS IN THE OMOLON PALLASITE.....	46
<i>G. Yatsenko, S. Bekesha, O. Hayovskyi, I. Yatsenko</i> FLUIDIZATE-EXPLOSIVE ORE GENESIS AND MINERAGENY OF THE EAST EUROPEAN PLATFORM MARGIN IN UKRAINE.....	55
<i>N. Zinchuk</i> FEATURES OF THE LAYERED SILICATES ALTERATION IN THE EARTH'S CRUST IN CONNECTION WITH THE SEARCH FOR DIAMOND DEPOSITS.....	62
<i>I. Lazareva</i> INFORMATION CONTENT OF TYPIFICATION OF MONAZITE FROM METASOMATIC ROCKS BY SOME PHYSICAL, MORPHOLOGICAL AND GEOCHEMICAL PROPERTIES.....	83
<i>L. Derskyi</i> EPR-CHARACTERISTICS OF QUARTZ FROM GOLD DEPOSIT MURUNTAU (UZBEKISTAN).....	93
<i>M. Bratus, I. Naumko, Yu. Beletska, L. Skulska, M. Lyubka, O. Khrenov</i> MINERAL COMPOSITION OF BENTONITE CLAYS FROM THE ILNYTSKE DEPOSIT (TRANSCARPATIANS).....	99
<i>P. Bilonizhka, Yu. Datsyuk</i> THE INVOLVEMENT OF MICROORGANISMS IN THE FORMATION OF SEDIMENTARY ROCKS, ORES AND MINERALS.....	119

<i>H. Zankovych, I. Naumko</i> CALCITE FROM VEINLETS AND IMPREGNATION IN THE DEPOSITS OF KROSNO ZONE NORTH-WESTERN PART (UKRAINIAN CARPATHIANS)	126
<i>V. Rever, Yu. Datsyuk</i> MICROSTRUCTURE AND MINERAL COMPOSITION OF THE EOCENE ROCKS FROM THE BLACK SEA NORTH-WESTERN SHELF.....	141
<i>O. Kostyuk</i> GEOCHEMISTRY OF TRACE ELEMENTS IN THE PALAEOCENE DEPOSITS OF THE YAREMCHANSKYI HORIZON (SKYBOVA ZONE, UKRAINIAN CARPATHIANS).....	149
<i>P. Bilonizhka</i> BIOGEOCHEMISTRY OF IODINE.....	164
HISTORY OF SCIENCE	
<i>O. Kravchuk</i> THE THORNY LIFE OF Ya. V. SAMOILOV (1870–1925).....	172
<i>O. Matkovskiy, I. Naumko</i> OUTSTANDING UKRAINIAN SCIENTIST OF THE TWENTIETH CENTURY ACADEMICIAN MYKOLA PANTELEIMONOVYCH SEMENENKO (TO THE 110 th ANNIVERSARY FROM BIRTHDAY).....	181
<i>O. Matkovskiy</i> TO THE 100 ANNIVERSARY SINCE THE BIRTH OF ACADEMICIAN OLEKSANDR SERHIYOVYCH POVARENNYKH.....	187
CHRONICLE	
YEVHENIYA MARTYNIVNA SLYVKO (TO THE 60 th ANNIVERSARY FROM THE BIRTHDAY).....	190
LOSSES OF SCIENCE	
<u>MYKHAYLO PETROVYCH HABINET</u>	196