

ЗАПИСКИ

УКРАЇНСЬКОГО МІНЕРАЛОГІЧНОГО ТОВАРИСТВА



том 7 • 2010

НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

ЗАСНОВАНИЙ У 2004 р.

ВИХОДИТЬ ОДИН РАЗ НА РІК

КИЇВ

ЗМІСТ

Статті

- Вальтер А.А.* Мінералогічний аспект існування зазвичай рідкісних ізотопів у природно чистому стані 5
- Возняк Д.К., Остапенко С.С., Вишневський О.А., Галабурда Ю.А.* Сингенетичні напівсферичні концентрично-зональні включення гематиту у кварці заноришових пегматитів Волині 18
- Семененко В.П., Горovenko Т.М., Шкуренко К.О., Сливінський В.М.* Ахондрит Norton County: скульптура поверхні та хімічний склад мінеральних зерен. 28
- Квасниця В.М., Литвиненко Ю.О., Вишневський О.А., Чашка О.І.* Морфологія агрегатних виділень ільменіту з кімберлітів трубки Південна (Приазов'я) 36
- Лавриненко О.М.* Формування та фазові перетворення ультрадисперсних залізооксидних мінералів у системах на основі заліза та вуглецю 43

Наукові повідомлення

- Шумлянський Л.В.* Сульфідні мінерали в габроїдах анортозит-рапаківігранітної формації 53
- Семененко В.П.* Перша знахідка самородного срібла в метеоритах 58
- Хоменко В.М., Савчук Є.О., Вишневський О.А., Довбня Н.А.* Вплив опромінення на стан іонів заліза в берилі Волині 64

Хроніка

- Квасниця В.М., Черниш Д.С.* "Кам'яні квіти" — вперше на українських марках 72
- Словотенко Н.О.* Про міжнародну наукову конференцію "Мінералогія і мінерагенія Карпатського регіону" 75
- Зінченко О.В.* VI Наукові читання імені академіка Євгена Лазаренка 79
- Ювілей О.М. Пономаренка, В.І. Павлишина, Ю.О. Полканова.* 81
- Ювілей Євгена Федоровича Шнюкова* 82
- Ювілей Петра Михайловича Білоніжки* 84
- До 105-річчя від дня народження академіка АН УРСР М.П. Семененка, почесного члена УМТ 87

До 100-річчя від дня народження академіка АН УРСР А.С. Бережного, почесного члена УМТ	89
До 95-річчя від дня народження академіка АН УРСР Поваренних Олександра Сергійовича, почесного члена УМТ	93
Привітання	95
Втрати УМТ і науки	
Пам'яті Мельникова Володимира Степановича	96
Пам'яті Попівняка Івана Васильовича	99
Від Президії і Ради УМТ	
Доповнення до списку дійсних членів УМТ	102
Оголошення про з'їзд УМТ	103
Нові видання	104
З мінералогічних колекцій	
Квасниця І.В., Скобін В.Т. Історія волніну	106

PROCEEDINGS

OF THE UKRAINIAN MINERALOGICAL SOCIETY



Volume 7 • 2010

SCIENTIFIC JOURNAL

FOUNDED IN 2004

PUBLISHED ANNUALLY

KYIV

CONTENTS

Articles

<i>Valter A.A.</i> Mineralogical aspect of existence of usually rare isotopes in natural pure states	5
<i>Voznyak D.K., Ostapenko S.S., Vyshnevskiy O.A., Galaburda Yu.A.</i> The syngenetic hemispherical concentrically-zonal inclusions of hematite in the Volynian quartz chamber pegmatite.	18
<i>Semenenko V.P., Gorovenko T.M., Shkurenko K.O., Slyvinsky V.M.</i> The Norton County achondrite: surface sculpture and chemical composition of mineral grains	28
<i>Kvasnytsya V.M., Lytvynenko Yu.O., Vyshnevskiy O.A., Chashka O.I.</i> Morphology of aggregate ilmenite from "Pivdenna" kimberlite pipe (Eastern Peri-Azovian area)	36
<i>Lavrynenko O.M.</i> The formation and phase transformations of the ultradisperse iron oxide minerals in the iron — carbon systems.	43

Scientific communications

<i>Shumlyansky L.V.</i> Sulphides in gabbroid rocks of the anorthosite-rapakivi granite complexes.	53
<i>Semenenko V.P.</i> The first finding of native silver in meteorites	58
<i>Khomenko V.M., Savchuk Ye.O., Vyshnevskiy O.A., Dovbnya N.A.</i> Influence of irradiation on the state of Fe-ions in Volyn beryl	64

Chronicles

<i>Kvasnytsya V.M., Chernysh D.S.</i> "Stone flowers" for the first time on Ukrainian stamps.	72
<i>Slovotenko N.O.</i> About the International scientific conference "Mineralogy and Minerageny of the Carpathian Region"	75
<i>Zinchenko O.V.</i> The 6 th Academician Yevgen Lazarenko's Readings.	79
Jubilees of O.M. Ponomarenko, V.I. Pavlyshyn, Yu.O. Polkanov	81
Jubilee of Yevgen Fedorovych Shnyukov.	82
Jubilee of Petro Mykhailovych Bilonizhka.	84
On the 105 th anniversary of birth of Academician M.P. Semenenko, honorary member of UMS	87
On the 100 th anniversary of birth of Academician A.S. Berezhnoy, honorary member of UMS.	89
On the 95 th anniversary of birth of Academician O.S. Povarennykh, honorary member of UMS.	93

Congratulations	95
Memorial	
In memory of Melnykov Volodymyr Stepanovych	96
In memory of Popivnyak Ivan Vasylyovych	99
Presidium and Council of the Ukrainian Mineralogical Society informs	
Supplement to the List of full members of UMS	102
Announcement of the Congress of the Ukrainian Mineralogical Society	103
New editions	104
From mineralogical collections	
Kvasnytsya I.V., Skobin V.T. The history of wolnyn	106

УДК 540.4

А.А. ВАЛЬТЕР

Інститут прикладної фізики НАН України
40030, м. Суми, вул. Петропавлівська, 58
e-mail: avalter@iop.kiev.ua

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ АСПЕКТ ІСНУВАННЯ ЗАЗВИЧАЙ РІДКІСНИХ ІЗОТОПІВ У ПРИРОДНО-ЧИСТОМУ СТАНІ

Виведено всі можливі випадки накопичення у мінеральних матрицях через природні радіоактивні перетворення рідкісних ізотопів у чистому стані. Розглянуто умови прояву цього ефекту, найяскравіший приклад такого накопичення (осмій-187 у ренійвмісних молібденітах з ізотопною чистотою понад 99,99 %) і практичне значення цього ефекту.

Вступ: хімічні елементи й ізотопи. Атоми 84 хімічних елементів, що складають довколишній світ, утворюють від 1 до 10 стабільних ізотопів. Вісім елементів, легших за уран ($Z = 92$), стабільних або довгоіснуючих радіоактивних ізотопів не утворюють [1].

Властивості хімічних елементів визначаються особливостями будови електронних оболонок їх атомів, властивості ізотопів — будовою атомних ядер. Тому ізотопний склад зазвичай порівняно мало впливає на хімічні властивості речовин. Винятком є тільки ізотопи найлегшого елемента — водню, для якого відомі виразні ізотопні ефекти у вигляді залежності розміру елементарної комірки деяких сполук від ізотопного складу і рідкісніші явища ізотопічної морфотропії, тобто зміни симетрії хімічної сполуки під час заміщення $H \rightarrow D$, та часткове упорядкування цих ізотопів у структурах змішаних кристалів [1—3].

Для отримання характеристик перебігу різних геологічних процесів використовують відмінності ізотопного складу переважно легких елементів (вуглецю, кисню, сірки) в різних природних речовинах, зокрема в мінералах [4]. На ізотопні зсуви під час фізико-хімічних процесів впливає переважно різниця в масах їх атомів або різниця у відношенні заряд/маса іонів. Саме цим зумовлені кінетичні, термодинамічні, дифузійні та інші ізотопні ефекти.

Е.М. Галімов [5] відкрив ядерно-спіновий ізотопний ефект, що виникає через наявність у деяких ізотопів того ж самого елемента різниці в значенні ядерного спіну. На-

приклад, стабільні ізотопи вуглецю мають відповідно ^{13}C спіні 1/2 і ^{12}C спіні 0. Імовірність деяких хімічних реакцій залежить, зокрема, від так званої надтонкої взаємодії — ядерного спіну і спіну електронів оболонки, яка в ізотопів з різними ядерними спінами відрізняється. Ядра, що мають нульовий і напівцілий спіні, по-різному взаємодіють із зовнішнім магнітним полем. Ефект був експериментально зафіксований і проявляється насамперед під час біологічних процесів.

Коливання ізотопного складу елементів унаслідок згаданих ефектів в абсолютному виразі є незначними навіть для легких атомів. Можливо, єдиним винятком, коли такі коливання перевищують у мінералах різних родовищ 0,5 % вмісту елемента, є бор. Для інших атомів вони слабкіші. Наприклад, відносний вміст стабільних ізотопів вуглецю коливається в мінералах приблизно в таких межах: ^{12}C — від 98,91 до 98,87 %; відповідно, ^{13}C — від 1,09 до 1,13 %. Однак застосування точних методів і еталонів, а також великомасштабних шкал дає змогу використовувати ці коливання для з'ясування процесів походження алмазів та інших мінералів.

Саме, можливо, зазвичай дуже малий розбіг коливань ізотопного складу природних об'єктів і залишив деякою мірою поза увагою сучасних дослідників імовірність існування у природі певних рідкісних ізотопів у дуже збагаченому, чистому і навіть надчистому стані.

Проте вже в середині ХХ ст. виявилась надзвичайна роль для розвитку цивілізації окремих ізотопів, ізотопного збагачення і отримання чистих і надчистих ізотопів. Ізотопна сировина потрібна для ядерної промисловості, стабільні ізотопи використовують для виробництва широкого спектра “мічених атомів”, зокрема ряду діагностичних і лікувальних медичних радіоактивних ізотопів [6]. Такі ізотопи отримують зазвичай із чистих стабільних ізотопів під час ядерних реакцій за допомогою реакторів і прискорювачів елементарних частинок.

Ізотопні спектральні “зсуви” в різних властивостях речовин можна використовувати для захисту грошей, документів, різноманітної інформації, створення і керування лазерними системами нових поколінь тощо. Чисті ізотопи — важливий матеріал для ядерно-фізичних й інших наукових досліджень, зокрема в науках про Землю.

З огляду на це можна прогнозувати, що в ХХІ ст. практичне застосування знайдуть більшість, якщо не всі стабільні ізотопи, включаючи рідкісні. Загальна кількість стабільних і довгоіснуючих радіоактивних ізотопів становить 288 [1].

Ефект існування рідкісних ізотопів у природно-чистому стані. Зазначене явище аномального природного збагачення на деякі рідкісні ізотопи зумовлене тим, що за радіоактивного розкладу похідні радіонукліди утворюють атоми, які можуть суттєво відрізнитись за хімічними властивостями від вихідних атомів, що зазнають розпаду. Якщо розкладаються атомні ядра в певних атомних переважно кристалічних структурах, то знову утворені атоми можуть “консервуватись” у цих структурах. Атоми, що знову утворюються, можуть належати як до елемента, що є у кристалі як поширений чи домішковий, так і до елемента, наявність якого у певній речовині є за межами найчутливіших аналітичних визначень. В останньому випадку новий елемент, що виникає через радіоактивний розпад, накопичується у вихідному кристалі у вигляді ізотопно чистого.

Первинна умова можливості накопичення в чистому вигляді рідкісних радіогенних стабільних ізотопів ($C_{\text{пр}}$) у мінеральній матриці визначається кон-

центрацією вихідного радіоактивного нукліда (C_{pa}), співвідношенням періоду його напіврозкладу ($T_{1/2}$) і віком мінералу-хазяїна (t) через вираз

$$C_{gr} = C_{pa} [\exp (\ln 2 \cdot t / T_{1/2}) - 1]. \quad (1)$$

Для визначення ділянки пошуків існування рідкісних ізотопів у природно-чистому стані встановлено мінімальний період піврозкладу радіоактивного атома, необхідний для накопичення радіогенного ізотопу в мінералі.

Мінімальний вік земної речовини становить приблизно 4,7 млрд років, вік Землі та інших планет — близько 4,5 млрд років [7].

Перші півмільярда років існування Землі отримали назву гадейської ери від давньогрецького “гадес”, що визначало в античній міфології місце перебування людських душ після смерті, тобто щось на зразок пекла. Ця назва відбиває сучасні уявлення про умови того часу на Землі — надпотужне метеоритне “бомбардування”, коли катастрофи планетарного масштабу виникали одна за одною й вся речовина Землі на глибину до десятків кілометрів від її поверхні була неодноразово переміщена, перемішана й переплавлена. Початок спокійнішої епохи існування Землі, коли тверді фази, хоча б частково, почали зберігатись геологічно тривалий час, відбивається через вік найдавніших порід Землі, який за сучасними даними становить 3,7—4,0 млрд років. Найдавніші руди, тобто природні утворення, що збагачені на певні компоненти і тому є сприятливими для їх вилучення, мають вік $(3,0—3,4)10^9$ років.

Таким чином, вік нуклідів, у тім числі радіоактивних, є більший за вік найдавніших мінералів на час, не менший 0,7 млрд років для гірських порід і 1,3 млрд років — для руд. Для оцінок можна прийняти, що найдавніші мінеральні кристалічні матриці не менш ніж на 10^9 років молодші за атоми, що складають їх.

Мінімальну концентрацію радіоактивного нукліда (C), що є достатньою для його аналітичного визначення і вилучення через час t після утворення мінералу за період піврозкладу нукліду $T_{1/2}$, визначаємо через рівняння

$$C = 1/2^{t/T_{1/2}}. \quad (2)$$

З цього випливає, що навіть за 100-відсотковою вихідною концентрації через 1 млрд років на рівні, що перевищує 1 ppm, збережуться лише радіоактивні ядра з періодом піврозкладу, понад 50 млн років.

Оскільки вихідна концентрація радіоактивних атомів у мінералі завжди значно менша за одиницю (найімовірніше, не менш ніж на десятковий порядок), цю цифру для $T_{1/2}$ можна прийняти за нижню вікову межу для визначення можливих випадків накопичення рідкісних радіогенних ізотопів у мінеральних матрицях.

Для визначення можливого віку мінеральних матриць — схованок радіогенних ізотопів (t — у рівняннях (1) і (2)) — логічно скористатись даними щодо віку порід Українського щита. Вік найдавніших руд щита близько 3 млрд років. Отже, для оцінок як час існування найдавніших мінералів було прийнято 3 млрд років. Звичайно, для реальних прогнозів треба використовувати конкретні дані стосовно віку мінералів. За таких граничних умов проаналізовано сучасні дані щодо поширеності нуклідів [1, 8]. Аналіз сучасної бази даних щодо мінералів дав змогу прогнозувати сприйнятливіші мінеральні матриці для концентрації радіогенних ізотопів (табл. 1).

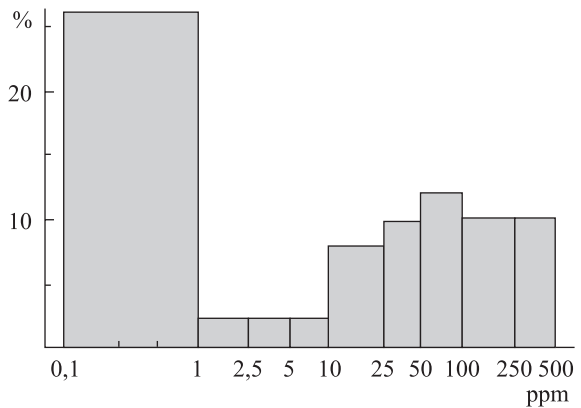
Усього з урахуванням існування більш ніж одного способу розпаду ядер встановлено 31 можливий випадок збереження в мінералах 30 радіогенних стабільних ізотопів у концентраціях, які можуть бути визначеними за допо-

Таблиця 1. Прогнозна оцінка збагачення мінералів на радіогенні ізотопи для віку мінералів 3 млрд років (за [8] зі змінами та доповненнями)

Вихідний ізотоп	Природна поширеність відносно атомної, %	Тип розпаду	Період піврозпаду, років	Ізотоп, що утворюється	Приблизний вміст у мінералі, %	Приклади можливих мінералів, збагачених на певний ізотоп
⁴⁰ K	0,0117	B (89,28 %)	1,27 · 10⁹	⁴⁰ Ca	0,0n	Галогеніди, силікати калію
⁴⁰ K	0,0117	EC (10,72 %)	1,27 · 10⁹	⁴⁰ Ar	0,0n	Те саме
⁴⁸ Ca	0,187	2B	5 · 10 ¹⁹	⁴⁸ Ti	2 · 10 ⁻¹¹	Кальцит, інші карбонати
⁵⁰ V	0,25	B (17 %)	1,4 · 10 ¹⁷	⁵⁰ Cr	5 · 10 ⁻¹¹	Оксиди ванадію, акміт
⁵⁰ V	0,25	EC (83 %)	1,4 · 10 ¹⁷	⁵⁰ Ti	2,4 · 10 ⁻¹⁰	Те саме
⁵⁰ Cr	0,25	2EC	1,8 · 10 ¹⁷	⁵⁰ Ti	3,5 · 10 ⁻⁸	Хроміт
⁸⁷ Rb	27,835	B	4,88 · 10¹⁰	⁸⁷ Sr	0,0n	Слюди, полуцит
⁹⁶ Zr	2,8	2B	3,9 · 10 ¹⁹	⁹⁶ Mo	1,5 · 10 ⁻¹⁰	Циркон
¹⁰⁰ Mo	9,63	2B	2 · 10 ¹⁹	¹⁰⁰ Ru	10 ⁻⁹	Молібденіт
¹¹³ Cd	12,22	B	9,3 · 10 ¹⁵	¹¹³ In	n · 10 ⁻⁸	Сфалерит
¹¹⁵ In	95,71	B	4,41 · 10 ¹⁴	¹¹⁵ Sn	4,5 · 10 ⁻⁶	Рідкісні мінерали індію, каситерит
¹²³ Te	0,908	EC	>10 ¹³	¹²³ Sb	<8 · 10 ⁻⁵	Телуриди
¹³⁸ La	0,0902	EC (66,4 %)	1,05 · 10¹¹	¹³⁸ Ba	7,5 · 10⁻⁴	Ксенотим
¹⁴⁸¹³⁸ La	0,0902	B (33,6 %)	1,05 · 10 ¹¹	¹³⁸ Ce	5 · 10 ⁻⁴	Те саме
¹⁴² Ce	11,08	2B	≥5 · 10 ¹⁶	¹⁴² Nd	10 ⁻⁹	” ”
¹⁴⁴ Nd	23,8	A	2,29 · 10 ¹⁵	¹⁴⁰ Ce	10 ⁻⁶	” ”
¹⁴⁷ Sm	15	A	1,06 · 10 ¹¹	¹⁴³ Nd	10 ⁻³	” ”
¹⁴⁸ Sm	11,3	A	7 · 10 ¹⁵	¹⁴⁴ Nd	10 ⁻⁶	” ”
¹⁴⁹ Sm	13,8	A	≥2 · 10 ¹⁵	¹⁴⁵ Nd	10 ⁻⁶	” ”
¹⁵² Gd	0,2	A	1,08 · 10 ¹⁴	¹⁴⁸ Sm	10 ⁻⁷	” ”
¹⁷⁴ Hf	0,162	A	2 · 10 ¹⁵	¹⁷⁰ Yb	10 ⁻⁷	Циркон
¹⁷⁶ Lu	2,59	B	3,7 · 10¹⁰	¹⁷⁶ Hf	10⁻³	Ксенотим
¹⁸⁰ Ta	0,012	EC	>1,2 · 10 ¹⁵	¹⁸⁰ Hf	10 ⁻⁸	Танталіт, колумбіт, мінерали групи пірохлору
¹⁸⁴ W	30,642	A	>3 · 10 ¹⁷	¹⁸⁰ Hf	10 ⁻⁷	Вольфраміт
¹⁸⁶ Os	1,58	A	2 · 10 ¹⁵	¹⁸² W	10 ⁻⁷	Осмірид
¹⁸⁷ Re	62,6	B	4,12 · 10¹⁰	¹⁸⁷ Os	10⁻⁴	Молібденіт
¹⁸⁷ Re	62,6 (<1 × 10 ⁻⁴ %)	A	3 · 10 ¹⁰	¹⁸³ Ta	10 ⁻⁹	Те саме
¹⁹⁰ Pt	0,01	A	6,5 · 10¹¹	¹⁸⁶ Os	10⁻⁴	Платина
²³² Th	~100	Ланцюжок розпаду	1,40 · 10¹⁰	²⁰⁸ Pb	0,01	Торит, торіаніт, монацит
²³⁵ U	0,72	Те саме	7,04 · 10 ⁸	²⁰⁷ Pb	1,7 · 10 ⁻³	Уранініт, інші мінерали урану
²³⁸ U	99,275	Те саме	4,47 · 10 ⁹	²⁰⁶ Pb	0,037	Те саме

Примітки: *типу розпаду*: А — α-розпад; В — β-розпад; 2В — подвійний β-розпад; EC — захоплення електрона. Жирним шрифтом позначено, що дані можуть бути перевірені сучасними аналітичними методами; жирним курсивом — установлені чи заплановані дані для перевірки в рудах родовищ Українського щита; звичайним шрифтом — ізотопне збагачення з можливим утворенням чистих ізотопів у концентраціях, що є за межами чутливості сучасних звичайних методик; закреслені дані — ізотопне збагачення, але з унеможливленням утворення чистих ізотопів.

Рис. 1. Гістограма розподілу вмісту ренію в молібденітах України ($n = 77$)



могою сучасних аналітичних методів. Дані табл. 1 демонструють лише принципову можливість утворення у такий спосіб чистих і надчистих рідкісних ізотопів. Ступінь чистоти ізотопу при цьому залежить від геохімічних, кристалохімічних (особливості атомної структури) і кристалічних (особливості реальних кристалів) чинників.

Геохімічним чинником є рівень концентрації в мінералоутворювальному середовищі елемента, до якого належить радіогенний ізотоп, і можливість його зв'язування у твердій фазі за умов кристалізації мінералу з радіоактивним ізотопом.

До кристалохімічних чинників слід зарахувати можливість входження атомів елемента, до якого належить радіогенний ізотоп, у кристалічну структуру мінералу. Структура мінералу, особливості реальних кристалів і геохімічні особливості пізніших процесів, що приводять до зміни мінералу, регулюють можливість винесення з кристалів радіогенного ізотопу.

Розглянемо це на конкретному, найбільш вивченому і найяскравішому прикладі осмію-187.

Природно-чистий осмій-187. У природній суміші ізотопів осмію вміст ^{187}Os визначається у 1,64 [4] або 1,96 % [1]. Цей ізотоп дуже повільно утворюється внаслідок β -розпаду ^{187}Re ($T_{1/2} = 4,12 \cdot 10^{10}$ років) (табл. 1), але в мінералах, що мають геологічно значний вік або характеризуються високим вмістом ренію, ^{187}Os може накопичуватись у відносно значних кількостях.

Об'єктивно існування природно-чистого радіогенного осмію-187 не є новим фактом. Слабка β -активність ренію визначена понад 60 років тому [9], а ізотопне збагачення ^{187}Os Re-вмісних молібденітів — 50 років тому [10]. Чистий осмій-187 у ренієвих рудах Джекказганського родовища вивчали казахстанські вчені [11]. На жаль, на ці публікації не звернули належної уваги дослідники, зокрема в Україні, і роботи із встановлення тут руд, збагачених на ^{187}Os , виконані методично незалежно через виникнення інтересу до цього ізотопу. Коротка історія цих досліджень, включаючи подолання геологічних і аналітичних труднощів, викладена у статті [12].

Були досліджені чинники, що визначають концентрацію і чистоту ^{187}Os в молібденіті. Концентрація ^{187}Os в молібденіті визначається рівнянням (1), тобто вона збільшується з ростом концентрації ренію в зразку і віку мінералу (за умови збереження осмію в кристалах).

В Україні є близько 100 проявів молібденіту, переважно в породах Українського щита. На рис. 1 помітні два максимуми: перший, біля нульового вмісту, відображає більш високотемпературні прояви в гранітах і гнейсах різних регіонів; другий, близько 100 ppm, — середньотемпературні гідротермальні прояви в граніт-зеленокам'яних структурах. Між ними — вміст ренію в молібденітах проявів Криворіжжя, лужних порід Приазов'я та північного заходу щита.

Найперспективнішим носієм ізотопно чистого осмію-187 виявився реній-вмісний молібденіт родовищ і проявів у метаморфічних породах граніт-

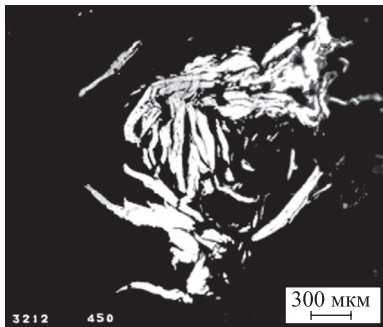


Рис. 2. Лусочки ренійвмісного молібденіту (біле) у прожилковому кварці (чорне). Аншліф, сканувальний електронний мікроскоп-мікроаналізатор, режим пружно відбитих електронів

зеленокам'яної формації віком близько 3,1 млрд років. Цей вік підтверджено реній-осмієвими визначеннями, виконаними ядерно-фізичними методами в межах нашої роботи. Середній вміст ренію в молібденіті досліджуваного прояву оцінено на основі 30 аналізів у 180 ppm.

Молібденітові кристали (рис. 2) тяжіють до кварцових прожилків, здебільшого до їх екзо- і ендоконтактів із вмісними зміненими апоэфузивними метаморфічними породами.

Кристалічна структура молібденіту, що зображена у вигляді поліедрів сірки, у центрі яких розміщені атоми молібдену (рис. 3), характеризується шаруватим мотивом, в якому шари призми (MoS_6) чергуються із шарами “порожніх” S-октаедрів. Зв'язок між атомами сірки, що належать до двох сусідніх шарів, — слабкий (вандерваальсові сили) і допускає різні способи чергування шарів, що зумовлює дуже велику кількість політипів, які у більшості реалізуються лише у штучних сполуках.

Природний молібденіт належить до двох структурних політипів: двошарового гексагонального (2H) та тришарового ромбоєдричного (3R). В літературі є суперечливі дані щодо зв'язку політипного стану і вмісту ренію в молібденіті. В публікації Ф.В. Чухрова зі співавторами [14] на основі численних вимірювань такий зв'язок взагалі заперечується. На наш погляд, ситуація повністю роз'яснюється в огляді [15]: така залежність беззаперечно існує для родовищ певного генетичного типу і наближається до лінійної в межах одного родовища. Для всієї різноманітності родовищ вплив сукупності інших чинників стає потужнішим, і ця залежність у чистому вигляді не простежується.

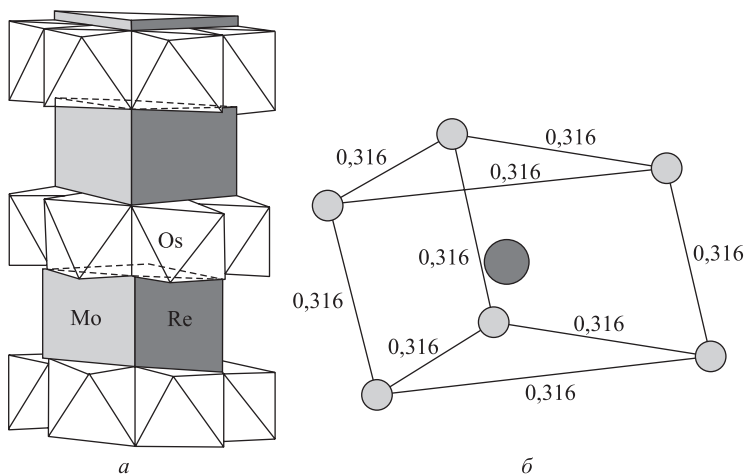


Рис. 3. Поліедричне зображення атомної структури молібденіту:

a — загальний вигляд структури молібденіту в катіонно-сірчанних поліедрах, за даними [13]; позначками елементів показано розміщення атомів молібдену та ймовірне розміщення атомів ренію і радіогенного осмію-187; *б* — призматичне оточення атома молібдену (великий кружечок) атомами сірки (менші за розмірами кружечки) в структурі молібденіту (числа — міжатомна відстань, нм)

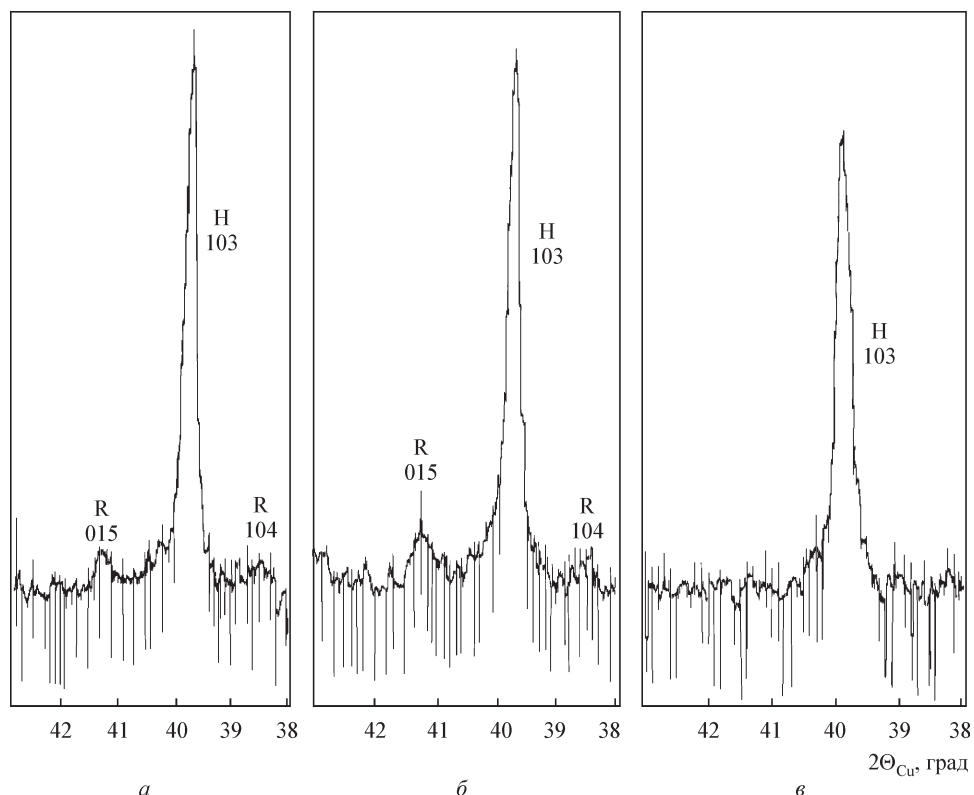


Рис. 4. Ділянки дифрактограм молибденітів з руд Кальмакирського родовища з різним вмістом ренію:

a — “Кальмакир-1”, вміст ренію 590 ppm; співвідношення модифікацій 3R : 2H ~ 1 : 9; *б* — “Кальмакир-2”, вміст ренію 610 ppm; співвідношення модифікацій 3R : 2H ~ 1 : 9; *в* — “Кальмакир-3”, вміст ренію 20 ppm; співвідношення модифікацій 3R : 2H << 1 : 10. Рентгенограми зняті В.С. Мельниковим і О.С. Гречанівською. Позначено модифікації й індекси плоских сіток. Вміст ренію визначено на електронному мікрозонді В.М. Верещакою, прилад Camebax — SX-50, кристальний детектор, середнє з 10 визначень розфокусованим пучком з площі приблизно 100 нм²

Ми вивчили методом порошкової дифрактометрії структурний стан зразків молибденіту з Кальмакирського родовища (Алмалик, Узбекистан), що були люб’язно надані нам проф. С.Т. Бадаловим (рис. 4).

Так само за методом Дебая з візуальною оцінкою інтенсивностей ліній визначили співвідношення модифікацій у молибденітах зі зразків прояву в граніт-зеленокам’яній структурі Українського щита (табл. 2).

Як доводять автори [15], 3R-модифікація є придатнішою для входження структурних домішок і тому характерна для збагачених ренієм молибденітів.

Політипія молибденіту набуває практичного значення також через залежність від неї флотаційної здатності мінералу й інших його технологічних властивостей [15].

Отже, отримані дані щодо віку молибденіту і вмісту в ньому ренію були достатніми для прогнозування значного вмісту ¹⁸⁷Os в мінералі, але потребували підтвердження прямими аналітичними визначеннями. Ще більшою мірою це стосувалось визначення ізотопної чистоти нукліда.

Найпридатнішим методом аналізу на ¹⁸⁷Os для наших умов виявився метод γ-активаційного аналізу [16—18]. Цей метод ґрунтується на збудженні високо-

енергетичними гамма-квантами ядерних реакцій та визначенні концентрацій певних нуклідів за вимірюванням концентрацій вторинних радіонуклідів. Для здійснення ядерних реакцій було використано потужнострумове лінійне прискорювачі електронів ННЦ “Харківський фізико-технічний інститут”.

Метод є універсальним щодо хімічної форми перебування досліджуваних елементів. Відрізняється вибірковістю відносно визначеного нукліда та не-деструктивністю. Висока проникність гамма-променів дає змогу аналізувати проби великої маси, що важливо за нерівномірного розподілу компонента в пробі та запобігає втраті молібденіту за тонкого подрібнення на стадії випробування.

Для визначення всіх компонентів були підібрані і здійснені відповідні ядерні реакції типу (γ, n) або $(\gamma, 2n)$ [17, 18].

Хибою гамма-активаційних методик є їх відносна невисока чутливість і точність. Чутливість визначення ^{187}Os в молібденіті становила близько 0,5 г/т за точності вимірювання вищих концентрацій — 0,1 г/т.

Коливання вмісту осмію-187 у зазначених молібденітах від ~2 до 28 ppm.

Для достовірного визначення ізотопної чистоти ^{187}Os безпосередньо в рудах послідовно залучали низку методик. Історія цього дослідження стисло подана в статті [12]. Ізотопну чистоту ^{187}Os в молібденіті (Δ) точно визначали через концентрацію одного з нерадіогенних ізотопів (^{190}Os) за загальним виразом

$$\Delta = n_{187} / (n_{187} + \sum n_i) = n_{187} / (n_{187} + n_{190} / N_{190}^*), \quad (3)$$

де n — визначені ізотопні концентрації; $\sum n_i$ — визначена сума ізотопів осмію, крім ^{187}Os ; N_{190}^* — відносна ізотопна концентрація ^{190}Os , нормована на суму ізотопів осмію без урахування ^{187}Os .

Ізотоп ^{190}Os зазвичай використовують для нейтронно-активаційного аналізу на осмії з великою чутливістю, точністю та 100%-ю вибірковістю. Цей метод добре зарекомендував себе для аналізу на благородні метали різних руд, гірських порід і мінералів [19]. Зрозуміло, що у разі утворення відносно дуже високих концентрацій майже чистого радіогенного осмію-187 метод можна використовувати лише для визначення суми нерадіогенних стабільних ізотопів осмію, співвідношення між якими лишаються сталими. Осмії-190 визначають за реакцією $^{190}\text{Os} (n, \gamma)^{191}\text{Os}$, що здійснюється на ядерних реакторах. За нашим проханням, Г.М. Колесов і Д.Ю. Сапожніков (Інститут геохімії і аналітичної хімії ім. В.І. Вернадського РАН, Москва) з використанням мікрохіміч-

Таблиця 2. Вміст ренію та структурний стан молібденітів у пров'язі в граніт-зеленокам'яній структурі Українського щита

Характеристика проби	Вміст ренію, г/т	Частка 3R-модифікації, %
Сумарна мономінеральна фракція із св.12 (450+353,5+236,8 м) *	450	35
Мономінеральна фракція, св.16, пл.130 м	80	0
Флотаційний концентрат, св.19:		
пл. 270,7—271,4 м	192	15
пл. 343,1—344 м	130	<5
пл. 342,2—343,1 м	157	15

* Вміст ренію визначено мас-спектрометричним методом з іншої наважки. В інших зразках — гамма-активаційним методом.

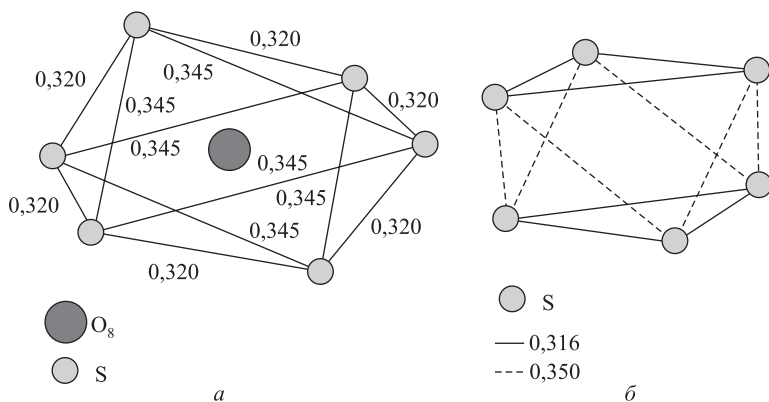


Рис. 5. Порівняння будови октаедрів сірки навколо атома осмію в OsS_6 (а) і “порожнього” октаедра структури молібденіту (б)

ного методу концентрування визначили нерадіогенний осмії ^{190}Os , вміст якого вимірювали з чутливістю $10^{-9}\%$ (0,01 ppb масової частки) [16] і з похибкою 12% відносно частки. Реально це виглядало так: у серії зразків молібденіту і молібденітових концентратів гамма-активаційним методом визначали вміст ^{187}Os . Високий його вміст підтверджено мас-спектрометричним і чутливим хімічним методами. В частині тих самих зразків, а також у фракціях інших сульфідів були визначені платиноїди, зокрема нерадіогенний осмії за ^{190}Os . За виразом (3) розрахували чистоту ^{187}Os у молібденіті з української руди, яка виявилась рекордною: вищею за 99,99% у штучно відібраних фракціях і 99,96% у концентраті, що містив 70,7% MoS_2 .

Спільне вихідне входження атомів ренію і молібдену в структуру молібденіту впливає швидше за все з геохімічних, ніж з кристалохімічних причин. Воно може відбуватись через близькість конфігурацій іонів цих металів у розчинах (наприклад, шестивалентні іони Mo і Re у відповідних розчинах мають однакове восьмиразове благородногазове електронне оточення), близькість розмірів іонів і через одночасне їх випадіння із середньотемпературних гідротерм.

Як показало порівняння структур дисульфідів ренію і молібдену [20], координаційні аніонні поліедри навколо атомів Mo в молібденіті і Re в реніїті ReS_2 суттєво розрізняються.

Структура молібденіту може бути представлена чергуванням шарів з правильних MoS_6 призм і “порожніх” октаедрів (рис. 5, б).

Атоми молібдену в структурі розташовані в центрі правильної тригональної призми, вершини якої утворюють атоми сірки. Всі ребра призми рівні між собою і дорівнюють 0,316 нм (див. рис. 3, б). Відстань між центрами атомів молібдену і сірки із найближчого оточення становить 0,2413 нм. У структурі дисульфиду ренію [21] координаційні поліедри сірки навколо атомів Re є дуже спотвореними октаедрами (рис. 6).

Міжатомні відстані для сусідніх атомів сірки здебільшого мають значення, що характерні для іонної сірки (0,340–0,350 нм). Тільки три S—S ребра з 12 у кожному октаедрі мають довжину, що не перевищує довжину S—S ребра тригональної призми MoS_6 структури молібденіту. В координаційній призмі молібденіту всі Mo —S відстані дорівнюють 0,241 нм. У структурі ReS_2 в октаедрах навкруги атомів ренію ці відстані помітно варіюють: від 0,231 до 0,238 нм.

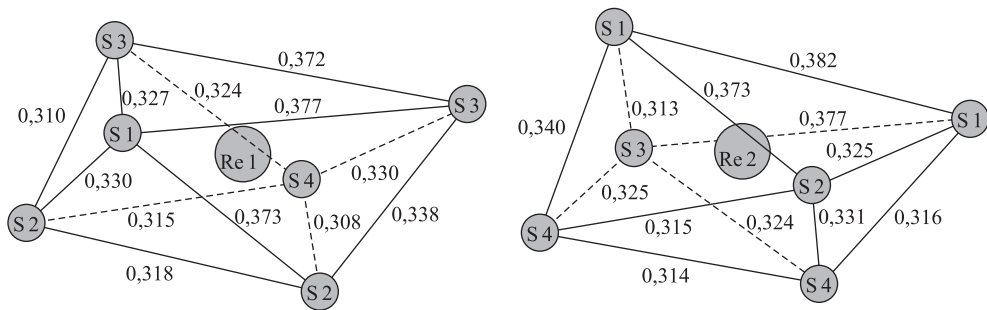


Рис. 6. ReS_6 -октаедри структури дисульфіду ренію. Найближче оточення двох різновидів атомів ренію чотирма різновидами атомів сірки в позначеннях статті [21] (цифри — між-атомні відстані, нм)

Отже, ізоморфізм атомів молібдену і ренію в молібденіті, ймовірно, не може бути досконалим. Входження атому ренію в позицію молібдену має створювати певний дефект. Концентрація таких дефектів не може бути надто високою, що і обмежує масштаби заміщення. Це підтверджується даними мікрозондового дослідження молібденіту із високим вмістом ренію [22]. За концентрації ренію вище приблизно 0,5 % спостерігається виділення в молібденіті нової фази, збагаченої на реній. Це свідчить про граничну об’ємну концентрацію ренієвих дефектів у молібденіті порядку 10^{20} см^{-3} .

Координаційний поліедр (октаедр) атомів сірки навколо Os в OsS_2 [20] також суттєво відрізняється від тригональної призми навколо атома Mo в молібденіті, що заперечує ізоморфізм $\text{Os} \rightarrow \text{Mo}$ в цій структурі.

Таким чином, не існує кристалохімічних причин для входження атомів осмію в структуру молібденіту. Немає і геохімічних чинників потрапляння осмію в молібденітові кристали, насамперед через дуже низьку поширеність цього елемента, зазвичай він найрідкісніший з платиноїдів. Комбінуючи дані щодо поширеності платиноїдів різних типів у рудах і метеоритах [4, 23], можна дійти висновку, що осмію в 50—400 разів рідкісніший елемент за платину. В досліджених зразках співвідношення вмісту платини і нерадіогенного стронцію становить кілька сотень для концентратів і тисячі — десятки тисяч для молібденітових монофракцій.

Водночас OsS_6 -октаедр структури дисульфіду осмію дуже близький за конфігурацією до “порожнього” октаедра структури молібденіту [20] (див. рис. 5).

Якщо атом осмію внаслідок віддачі, термальної дії або інших причин потрапляє до простору “порожніх” октаедрів структури молібденіту, його фіксація тут є кристалохімічно ймовірнішою, ніж у просторі молібденових призм. Отже, аналіз геометрії найближчого оточення катіонів у структурі молібденіту дає змогу припустити реалізацію ситуації, зображеної на рис. 3, коли внаслідок β -розпаду атома ^{187}Re утворюється атом ^{187}Os , що закріплюється у “порожньому” октаедрі з утворенням “порожньої призми” на місці колишнього атома ренію.

Подібний механізм дає змогу пояснити факт закріплення радіогенного атома ^{187}Os в структурі молібденіту, що був установленний ще Луком і Аллегром [24], а також втрачання в деяких молібденітах за різних вторинних змін до 60 % ренію при збереженні радіогенного осмію. Надмірно високі вмісти ^{187}Os відносно ренію спостерігали приблизно в 15 % випадків з кількох десятків досліджених нами зразків з родовищ і рудопроявів Українського щита.

Таким чином, у разі накопичення радіогенного ^{187}Os в молібденіті реалізувалось декілька сприятливих чинників: через рідкісність і геохімічну відміну від головних компонентів мінералу первинний осмій потрапив у склад його кристалів у дуже невеликій кількості, а радіогенний ізотоп “мав змогу” міцно закріпитись у структурі мінералу, що і сприяло його накопиченню протягом геологічно тривалого часу, причому в дуже чистому стані.

Перспективи і мета відкриття природно-чистих рідкісних ізотопів. Як прогнозовано вище (див. табл. 1 і коментарі до неї), є реальні сподівання на відкриття інших рідкісних природно-чистих ізотопів. Ці прогнози реалізуються. Іншим природно-чистим рідкісним ізотопом, установленим нами (А.А. Вальтер, Г.К. Єршоменко, О.А. Андрєєв, М.П. Дикий, Ю.В. Ляшко, А.І. Писанський) в Україні, є ^{87}Sr , який утворюється за розпадом $^{87}\text{Rb}(\beta)^{87}\text{Sr}$ з півперіодом $4,88 \cdot 10^{10}$ років. Мінералом-концентратором цього ізотопу є збагачений на рубідій біотит Новостанковатського рідкіснолужного родовища віком 2,1—2,3 млрд років. Ізотопна чистота ^{87}Sr у біотиті визначена в 94,2 % за звичайної поширеності цього ізотопу 7 %. Вміст ^{87}Sr у біотиті родовища — в середньому 100 ppm. Детальні матеріали цієї роботи готуються до друку.

На черзі — перевірка прогнозу можливості існування в мінералах Українського щита чистого ^{176}Hf , що має природну поширеність 5,26 % і утворюється через β -розпад ^{176}Lu з періодом піврозпаду $3,75 \cdot 10^{10}$ років.

Як згадувалось у вступі до цієї статті, рідкісні радіогенні ізотопи, що накопичуються у чистому стані, можуть мати важливе практичне застосування.

Ажіотажний попит на осмій-187 у 1993—1995 рр. згодом пояснювався закупівлею чистого ізотопу природного походження, ймовірно, з казахстанської сировини за ціною трохи нижчою від ціни на штучний ізотоп, але значно вищою, ніж собівартість видобутку. Передбачалася [23] наявність у тепловій ділянці поглинання нейтронів одного чи групи резонансів з від'ємною енергією, близькою до енергії зв'язку нейтрона. Підтвердження використання такого ефекту бракує.

У публікації [25] запропоновано реальний спосіб використання чистого осмію-187 з гуманною метою — виробництво терапевтичного ізотопу ^{186}Re . Останній може транспортувати до пухлини біологічно активні молекули і, закріпившись на злужисному новоутворенні, сприяти встановленню його локалізації і руйнуванню через γ -випромінювання. Передбачається виробляти радіоактивний реній за реакцією $^{187}\text{Os}(\gamma, p)^{186}\text{Re}$. Чистота вихідної сировини є при цьому фактором сприяння отриманню чистого лікувального ізотопу, що визначатиме його чистоту й ефективність дії.

Найреальнішим способом використання інших чистих ізотопів є також медичне застосування. Коло терапевтичних ізотопів уже досить широке [6],

Таблиця 3. Порівняльна оцінка вартості (дол. США за 1 г) і чистоти ізотопів (цифри у дужках, %)

Осмій-187		Стронцій-87		Гафній-176	
Ок-Ридж (70,4)	Україна (99,99)	Ок-Ридж (91,26)	Україна (96,4±2,6)	Ок-Ридж (77,49)	Україна (>90) ***
$173,57 \cdot 10^3 *$	15 **	$20,6 \cdot 10^3 *$	10 **	$138,56 \cdot 10^3 *$	15 **

* Штучні, за [26]. ** Природні, наші дані. *** Наш прогноз. Вартість природних ізотопів оцінено без урахування капітальних витрат на освоєння родовищ. Передбачається, що ці витрати компенсуються прибутком від видобутку основної сировини: молібдену, ренію, рідкісних лугів, танталу, будівельної сировини.

і дослідження фізиків-ядерників спрямовані на одержання нових ефективних ізотопних засобів боротьби з найтяжчими захворюваннями.

Перспектива практичного використання чистих ізотопів, прогнозована низька собівартість їх видобутку (табл. 3) за значних ресурсів (сотні кілограмів — перші тонни) дають змогу говорити про наявність в Україні нового типу корисних копалин — моноізотопної сировини.

Автор вдячний М.П. Дикому, А.М. Довбні, В.Ю. Сторіжко за обговорення і поради з проблем чистих ізотопів, А.М. Берлізову — за поради на початковому етапі роботи, А.І. Писанському — за допомогу під час підготовки статті.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Parrington J. R., Knox H. D., Breneman S.L. et al. (revised by E.M. Baum, H.D. Knox, T.R. Miller) // Nuclides and Isotopes: 16th ed. — New York: Lockheed Martion Corporation, 2002
2. Коган В.С. Изотопические эффекты в структурных свойствах твердых тел // УФН. — 1962. — **78**, вып. 4. — С. 580—617.
3. Нозик З. Изотопное замещение и кристаллическая структура // Геохимия. — 1974. — № 11. — С. 1633—1640.
4. Соботович Э.В., Бартницкий Е.Н., Цьонь О.В., Кононенко Л.В. Справочник по изотопной геохимии. — М.: Энергоиздат, 1982. — 241 с.
5. Галимов Э.М. Ядерно-спиновый изотопный эффект — новый тип изотопного эффекта // Геохимия. — 1979. — № 2. — С. 274—284.
6. Sublet J-Ch., Noy R.C. Nuclear Data for production of Therapeutic Radionuclides. — Vienna, Austria: IAEA. INDC, 2004. — 45 p.
7. Рудник В.А., Соботович Э.В. Ранняя история Земли. — М.: Недра, 1984. — 349 с.
8. Valter A.A., Storizhko V.E., Dikiy N.P. et al. Nuclear-Analytical and Mineralogical Principles and Techniques for Prediction and Investigation of the Native-Pure Rare Isotope Occurrence // Problems of Atomic Science and Technology. Ser. Nuclear Physics Investigations (45). — 2005. — N 6. — P. 142—145.
9. Nalderet S.N., Libby W.F. Natural Radioactivity of Rhenium // Phys. Rev. — 1948. — **73**, N 5. — P. 487—493.
10. Merz E., Herr W.F. Determination of ¹⁸⁷Os enrichment in Molybdenites by Neutron Activation // Microdetermination of Isotopic Abundance by Neutron Activation. Progress in Nuclear Energy. Ser. IX. Analytical Chemistry. — 1959. — **1**. — P. 137—144.
11. Калинин С.К., Файн Э.Е., Егизбаева К.Е. Стабильный изотоп осмий-187. — Алма-Ата: Наука КазССР, 1975. — 93 с.
12. Вальтер А.А., Залюбовський І.І., Сторіжко В.Ю. та ін. Здобутки в Україні в новому напрямку на межі ядерної фізики та наук про Землю // Вісн. Харк. ун-ту. Сер. Ядра, частинки, поля. — 2008. — № 794, вип. 1 (37). — С. 21—31.
13. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. — М.: Недра, 1976. — 293 с.
14. Чухров Ф.В., Звягин Б.Б., Єрмилова Л.П. и др. Политипы молибденита и их нахождение в рудах // Геология руд. м-ний. — 1968. — **10**, № 2. — С. 12—26.
15. Изотико В.М., Петров С.В., Пиениччинова В.П., Шукарев А.В. О типоморфных и технологических особенностях молибденита // Зап. Всерос. минерал. об-ва. — 1997. — Ч. 126, № 2. — С. 52—62.
16. Кузнецов Р.А. Активационный анализ. — М.: Атомиздат, 1974. — 344 с.
17. Дикий Н.П., Довбня А.Н., Вальтер А.А. и др. Гамма-активационный анализ благородных металлов в рудах // Минерал. журн. — 1995. — **17**, № 6. — С. 85—89.
18. Дикий Н.П., Довбня А.Н., Боровлев В.И. и др. Гамма-активационный анализ ¹⁸⁷Os в молибденитах // Вopr. атом. науки и техники. Сер. Ядерно-физ. исследования. — 1999. — **3**, № 1. — С. 64—65.
19. Kolesov G.M., Sapozhnikov D.Yu. Neutron Activation Determination of Platinum Metals, Silver and Gold with Using of Microfire Assay Concentration // Instrumentalized Analytical Chemistry and Computer Technology 1997: Com Tangsband. Herausgeber: Gunther W., Gunz H., Wulf G. — Heinrich Heine Universitat Düsseldorf, 1997. — P. 80.
20. Вальтер А.А., Писанский А.И., Подберезская Н.В. Кристаллохимический фактор прочности удержания радиогенного ¹⁸⁷Os в структуре рениеносных молибденитов // Доп. НАН України. — 2007. — № 12. — С. 107—110.

21. Murrey H.H., Kelty S.P., Chianelli R.R. Structure of Rhenium Disulfide // Inorg. Chem. — 1994. — **33**. — P. 4418—4420.
22. Туресебеков А.Х. Высокородистый молибденит // Новые данные о минералах Узбекистана. — Ташкент: Фан, 1989. — С. 44—46.
23. Кабри Л.Дж., Налдретт Ф.Дж. Природа распределения и концентрации элементов платиновой группы в различных геологических средах // 27-й геол. конгр. Минералогия. Секц. С.10. Доклады. Т. 10. — М.: Недра, 1984. — С. 10—27.
24. Ворона П.Н., Вертепный В.П., Кальченко А.И. и др. Исследование взаимодействия медленных нейтронов с радиогенным изотопом ^{187}Os // Стабильный изотоп осмий-187 в научных исследованиях. — Алма-Ата: Наука КазССР, 1984. — С. 14—22.
25. Luck J.M., Allegre C.J. The study of molybdenites through the ^{187}Re — ^{187}Os chronometer // Earth and Planetary. Sci. Lett. — 1982. — **61**. — P. 291—296.
26. Дикий Н.П., Довбня А.Н., Ляшко Ю.В. и др. Производство рения-186,188 посредством фотоядерных реакций на осмии // Тез. докл. VI конф. по физике высоких энергий, ядерной физике и ускорителям. г. Харьков, 25—29 февр. 2008 г. — Харьков: ННЦ ХФТИ НАН Украины, 2008. — С. 47.
27. Electromagnetically Separated (EM) Stable Isotope Prices. — Oak Ridge Nat. Lab., USA, 2005. — 5 p.

Надійшла 22.06.2010

A.A. Valter

MINERALOGICAL ASPECT OF EXISTENCE OF USUALLY RARE ISOTOPES IN NATURAL PURE STATES

All the possible cases of accumulation of rare isotopes in a pure state in the mineral matrices through natural radioactive transformations are derived. The conditions of this effect, the most striking example of such accumulation (osmium-187 isotope in rhenium-bearing molybdenites with isotope purity of more than 99.99%) and practical significance of this effect are described.

A.A. Вальтер

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТ СУЩЕСТВОВАНИЯ ОБЫЧНО РЕДКИХ ИЗОТОПОВ В ПРИРОДНО-ЧИСТОМ СОСТОЯНИИ

Выведены все возможные случаи накопления в минеральных матрицах вследствие природных радиоактивных превращений редких изотопов в чистом состоянии. Рассмотрены условия проявления этого эффекта, самый яркий пример такого накопления (осмий-187 в ренийсодержащих молибденитах с изотопной чистотой более 99,99 %) и практическое значение этого эффекта.

СИНГЕНЕТИЧНІ НАПІВСФЕРИЧНІ КОНЦЕНТРИЧНО-ЗОНАЛЬНІ ВКЛЮЧЕННЯ ГЕМАТИТУ У КВАРЦІ ЗАНОРИШОВИХ ПЕГМАТИТІВ ВОЛИНІ

Уперше встановлено, що в камерних пегматитах Волині концентрично-зональні напівсферичні включення гематиту (до 0,5–0,7 мм) росли одночасно з пізнім кварцом. За способом утворення вони відповідають конкреціям. Відносна швидкість утворення включень гематиту змінюється у широких межах. Середня швидкість росту включень у 10 ± 1 разів перевищувала швидкість росту кварцу. Під час росту утворилися два типи включень, які значно відрізняються за вмістом Fe_2O_3 : 94,1–97,1 % – у непрозорих; 8,9–74,4 % – у прозорих. Вивчені утворення складені глобулами гематиту розміром переважно 300–100 нм. Вони росли у гетерогенній системі (водний розчин + CO_2 -фаза (переважно газ) з високомолекулярними органічними сполуками). Температура росту зазвичай становила 220–230 °С, тиск – 20–22 МПа.

Вступ. Вивчення мінеральних включень — важливе джерело інформації про формування геологічних об'єктів. У пегматитах Волині деякі мінерали (каситерит, галеніт, евклаз, флюоцерит та ін.) збереглися лише завдяки перебуванню їх у вигляді включень у інших мінералах. У кристалах кварцу й топазу із заноришів у вигляді включень установлені топаз, кварц, турмалін, альбіт, фенакіт, евклаз [7], сидерит, флюоцерит, гематит [20] та ін. Сингенетичними до топазу виявились включення флюориту [12], колумбіту, альбіту, кварцу, флюоцериту, протолітійніту та ін. У кварці сингенетичні включення представлені каситеритом [12], гематитом, гетитом [16], хлоритом, евклазом [17], галенітом [1] і, можливо, сидеритом. Цінність сингенетичних включень полягає в тому, що у певний період часу середовище мінералоутворення сприяло одночасному росту в одному місці і мінералу-включення, і мінералу-господаря. Примітно, що сингенетичні до кварцу мінеральні включення, крім евклазу, пов'язані лише з ростом однієї з найпізніших генерацій кварцу — різновиду Д [18]. Цей кварц відзначається специфічними умовами кристалізації. Він сформувався в умовах надходження потоків CO_2 -флюїду у водний розчин пегматитів [3]. У світі така особливість їх формування притаманна, ймовірно, лише пегматитам Володарсько-Волинського пегматитового поля. Оскільки потоки CO_2 -флюїду відповідають першим, тобто найменш розчинним, продуктам дегазації магми, то поява фази CO_2 -флюїду у водному розчині на-

прикінці становлення пегматитів спричинена, безумовно, надходженням її з молоді базитової магми в період, коли граніти являли собою вже достатньо холодне тверде тіло. Така магма, напевно, проявилась в утворенні дайок діабазових порфіритів, діабазів у районі пегматитового поля [4].

Мета статті — дослідити умови формування рідкісних напівсферичних вклучень гематиту у пізньому кварці пегматиту, що були зафіксовані раніше [20].

Об'єкт дослідження. Вивчали уламок кварцу ($5 \times 3 \times (0,5-2,5)$ см), основна маса якого представлена прозорим безкольоровим кварцом Д потужністю 2—12 мм, що наростає на димчастому кварці різновиду Г [3]. Цей зразок підібрано на відвалах і він, імовірно, належав одному з продуктивних пегматитових тіл центральної ділянки родовища, оскільки такі тіла відзначаються підвищеною потужністю (до 5—7 см) кварцу Д.

Методи дослідження. Мінеральні і флюїдні вклучення вивчали у прохідному і відбитому світлі у полірованих з обох боків пластинках кварцу. Хімічний аналіз і растрові електронно-мікроскопічні (РЕМ) зображення скульптури природних і пришліфованих поверхонь вклучень гематиту отримано за допомогою мікроскопа JSM-6700F з енергодисперсійною системою для мікроаналізу JED 2300 (JEOL, Японія). Температури фазових переходів флюїдних вклучень за плюсових і мінусових температур визначали за допомогою термо- [9] і криокамери [2]. Точність замірів температур фазових переходів у вклученнях на термокамері не більше ± 2 , на криокамері — $\pm 0,2$ °С. Рентгенометричні аналізи мікрокількостей речовини проведені за методикою [11].

Мінеральні вклучення. Вперше у кварці різновиду Д заноришових пегматитів Волині встановлено, що концентрично-зональні вклучення гематиту у формі непрозорих і прозорих півкуль росли одночасно з кварцом. У таких сингенетичних утвореннях можна виділити форму вільного росту, індукційні ребра і грані (рис. 1). Поверхня вільного росту таких вклучень — півсфера або її час-

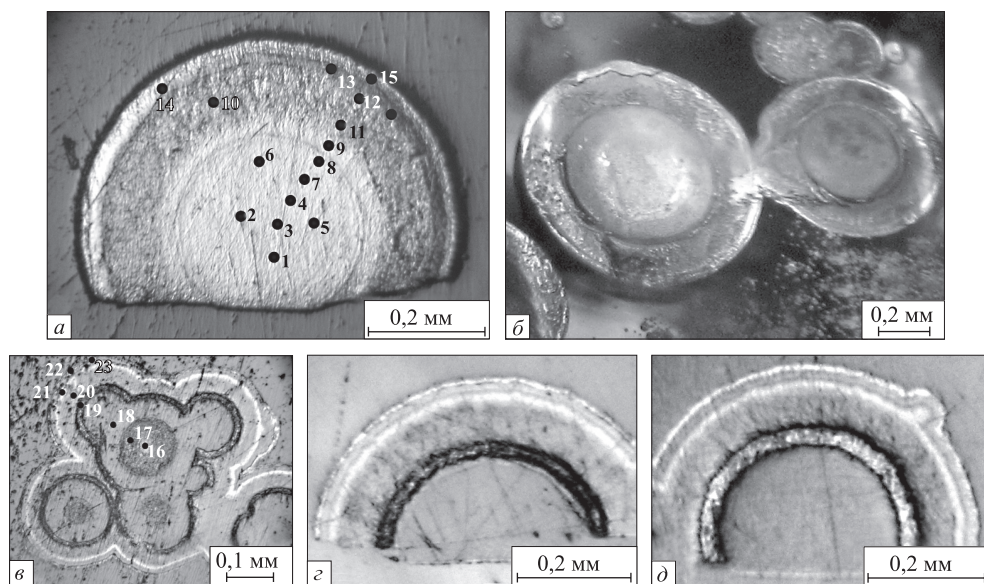


Рис. 1. Видгляд сингенетичних коломорфних вклучень гематиту у кварці у відбитому світлі: *a, б* — непрозорі вклучення з тьмяно-сірим металічним блиском; *a* — поперечний переріз; *б* — видгляд знизу; *в-д* — прозорі вклучення, у прохідному світлі — червоного кольору; *в* — пришліфована нижня частина їх скупчень; *з, д* — поперечні перерізи; точки і цифри — місце і номер хімічного аналізу

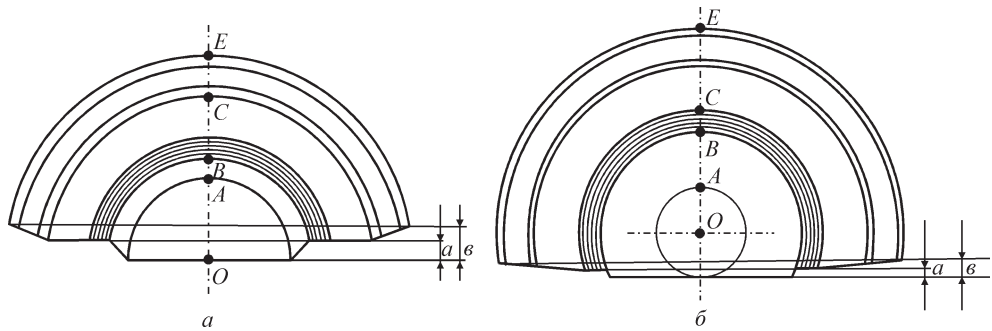


Рис. 2. Поперечний переріз сингенетичних коломорфних включень, що різняться величиною зародків, які осіли на грані кварцу в період його росту: *a* — на грань кварцу потрапив зародок субмікроскопічної величини (точка *O*); *б* — на грань кристала кварцу осів зародок у формі кульки радіусом *OA*. Пояснення у тексті

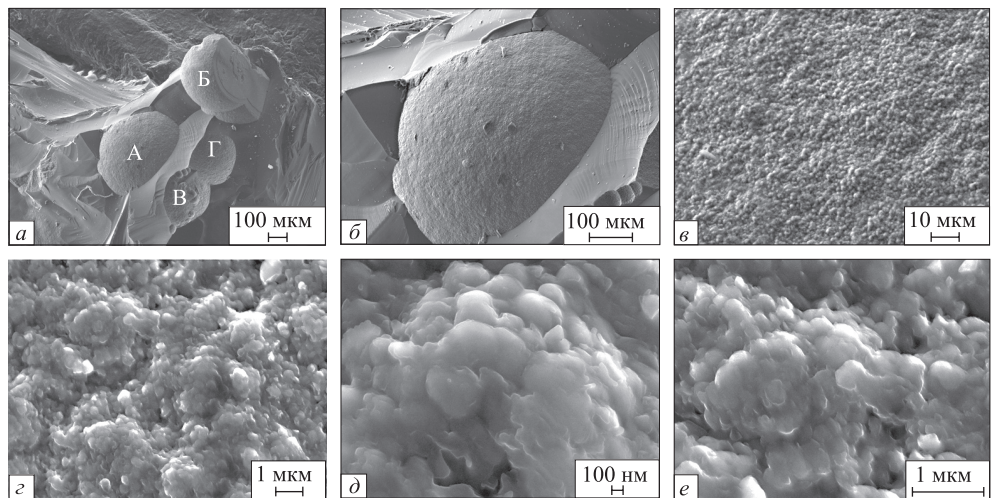


Рис. 3. РЕМ-зображення поверхні кварцу із сингенетичними включеннями непрозорого гематиту та відбитками від них: *a* — загальний вигляд; *A, B* — включення гематиту; *B і Г* — овальної форми відбитки від включень гематиту в кварці; *б—e* — морфологія поверхні вільного росту включення *A* (*a*); *в—e* — вигляд кулькоподібних виділень гематиту за різних збільшень

тина (рис. 1, *a*), а нижня, індукційна, частина складена з плоских кругів або зрізаних конусів (рис. 1, *б*). У поперечному перерізі індукційна частина (рис. 1, *a, г, д*) включень представлена ребрами, що фіксують співвідношення між швидкостями росту включення і кварцу (рис. 2). Прозорі включення просвічують і мають червоний колір (рис. 1, *в*). Обидва види включень представлені немагнітною речовиною, оскільки їхні дрібні уламки не притягуються до сталльної голки. Будова їх пориста, змінюється відповідно до концентричної зональності включень. Нам вдалося позбутись кварцу над поверхнею вільного і сингенетичного росту включень непрозорого гематиту та вивчити їхню поверхню за великих збільшень (рис. 3—5). Відбитки у кварці, що залишилися від поверхонь вільного росту включень гематиту, вказують на: а) осідання на поверхню включення кульок гематиту діаметром 30—40 мкм або складніших утворень (рис. 6, *a*); б) заповнення кварцом порожнин у приповерхневій частині включень. Морфологія таких індивідів кварцу нагадує мікросталактити (рис. 6, *б, в*).

Рис. 4. РЕМ-знімки непрозорого сингенетичного вклучення гематиту у кварці (вклучення *Б* на рис. 3, *а*):

а — загальний вид: справа — індукційна поверхня сумісного росту гематиту і кварцу; зліва — поверхня вільного росту вклучення; *б* — деталь *а*: межа контакту сингенетичної поверхні вклучення (справа) і поверхні вільного росту (зліва); *в* — деталь *а* — периферійна ділянка сингенетичної поверхні вклучення. Пунктирною лінією розмежовані ділянки, що різняться за величиною реплік віциналей поверхні грані кварцу. Ймовірно, вони фіксують дофінейські двійники кварцу. Збільшені зображення ділянок 1—3 показано на рис. 5

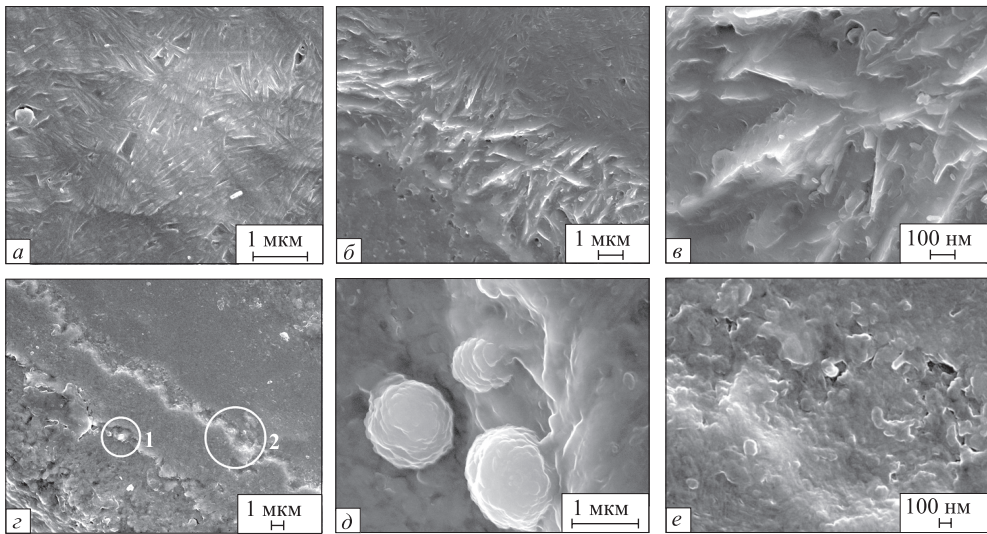
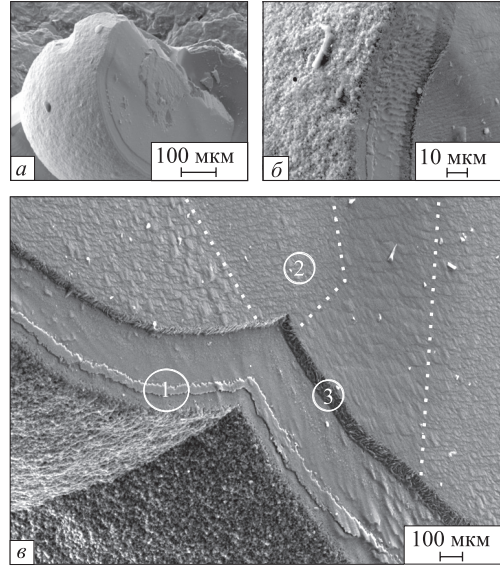


Рис. 5. Морфологія виділень гематиту вклучення *Б* (рис. 3, *а*):

а — тичкувато-голчасті виділення гематиту на індукційній поверхні (див. ділянку 2, рис. 4, *в*); *б* — кристалики гематиту (див. ділянку 3, рис. 4, *в*); *в* — деталь *б*; *г* — деталь 1 рис. 4, *в*; *д* — деталь ділянки 1 (*г*): індивіди кульової форми утворились, імовірно, внаслідок спірального росту пластинчастих кристаликів гематиту; *е* — деталь ділянки 2 (*г*)

За вмістом Fe_2O_3 (тут і надалі у відсотках від маси) непрозорі вклучення гематиту і ті, що просвічують, чітко відрізняються одне від одного. Для перших він змінювався у діапазоні від 93,5 до 96,8, для других — від 8,1 до 72,3. Концентрацію SiO_2 тут і надалі не наводимо, оскільки вона дорівнює різниці між 100 % і вмістом Fe_2O_3 у точці аналізу. Вміст Fe_2O_3 по зонах непрозорого вклучення (див. рис. 1, *а*) змінюється так: 1 — 97,1; 2 — 95,9; 3 — 97,0; 4 — 96,6; 5 — 96,7; 6 — 96,6; 7 — 95,9; 8 — 95,2; 9 — 95,1; 10 — 95,6; 11 — 95,7; 12 — 94,1; 13 — 94,9; 14 — 95,7; 15 — 96,7.

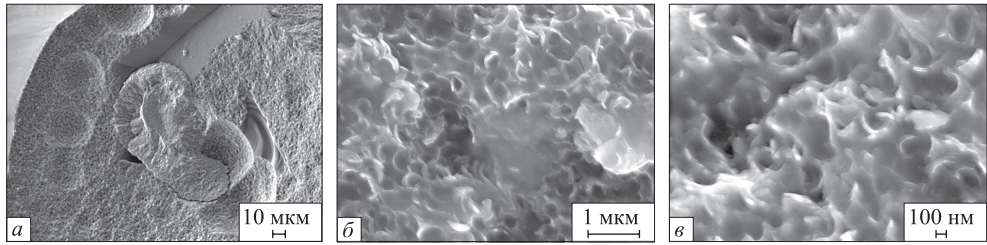


Рис. 6. РЕМ-зображення відбитку B (див. рис. 3, a) від включення гематиту у кварці. Пояснення у тексті

Нижче показано зміну хімічного складу окремих зон включення червоного кольору (див. рис. 1, ϵ). Вміст Fe_2O_3 , %: 16 — 20,5; 17 — 58,3; 18 — 8,9; 19 — 74,4; 20 — 14,5; 21 — 39,1; 22 — 15,4; 23 — 47,0. Велика концентрація SiO_2 у таких включеннях зумовлює прояви різної щільності червоного кольору у концентричних зонах гематиту в кварці.

Рентгенометричний аналіз непрозорих і червоних включень відповідає гематиту та кварцу.

Нормальна швидкість росту сингенетичних утворень гематиту непрозорого і червоного кольору більша за відповідну швидкість росту кварцу в діапазоні 10 ± 1 разів (за Д.П. Григор'євим [5] — відносна швидкість росту). Загальну відносну швидкість нормального росту сингенетичних утворень у кварці визначали за відношеннями b/OE (ліва частина) або b/AE (права частина, рис. 2). Включення, розташоване зліва, формувалось так: на грань кварцу потрапив зародок субмікроскопічної величини (точка O). Ріст півкулі радіусом OA відносно кварцу відбувся моментально; такою самою великою швидкістю відзначався ріст утворення радіусом $\geq OB$, але $\leq OC$. За час росту кварцу потужністю a і ϵ включення виросло відповідно до радіусів OC і OE . Розташоване справа включення формувалось дещо по-іншому: на грань кристала кварцу осів зародок у формі кульки радіусом OA . Час росту кварцу потужністю a і ϵ супроводжувався ростом включення відповідно потужністю AC і AE . Відносну швидкість росту включень визначали на перерізах, що проходили через їх центр і були перпендикулярні до площини кварцу, на яку потрапляли зародки майбутніх сингенетичних утворень гематиту. Подібні індукційні сферокристалічні фігури відзначено за одночасного росту настурану і кальциту [6].

До розкривання непрозорих сингенетичних включень гематиту у їхніх порах перебував водний розчин. Іноді від пор відходять невеликі специфічні за формою заліковані тріщини з включеннями водного розчину. Дуже рідко у розкритих включеннях червоного кольору трапляються тріщини усихання, що характерні для утворень, сформованих із гелів.

Крім того, рентгенометричним аналізом вивчали дрібні концентрично-зональні кульки червоного кольору різних відтінків, що траплялись у розкритих порожнинах включень і на поверхні досліджуваного кварцу. У двох випадках вони були представлені рентгеноаморфною речовиною, а в одному — гематитом.

Флюїдні включення. Первинні і вторинні включення мінералоутворювального середовища вивчали лише у кварці різновиду D .

Первинні включення. В основі кварцу D , як і у більшості випадків, починають свій ріст численні первинні трубчасті газові включення CO_2 -розчину типу b [18] (рис. 7, a , b), що за видовженням паралельні осі L_3 кварцу. Їхні

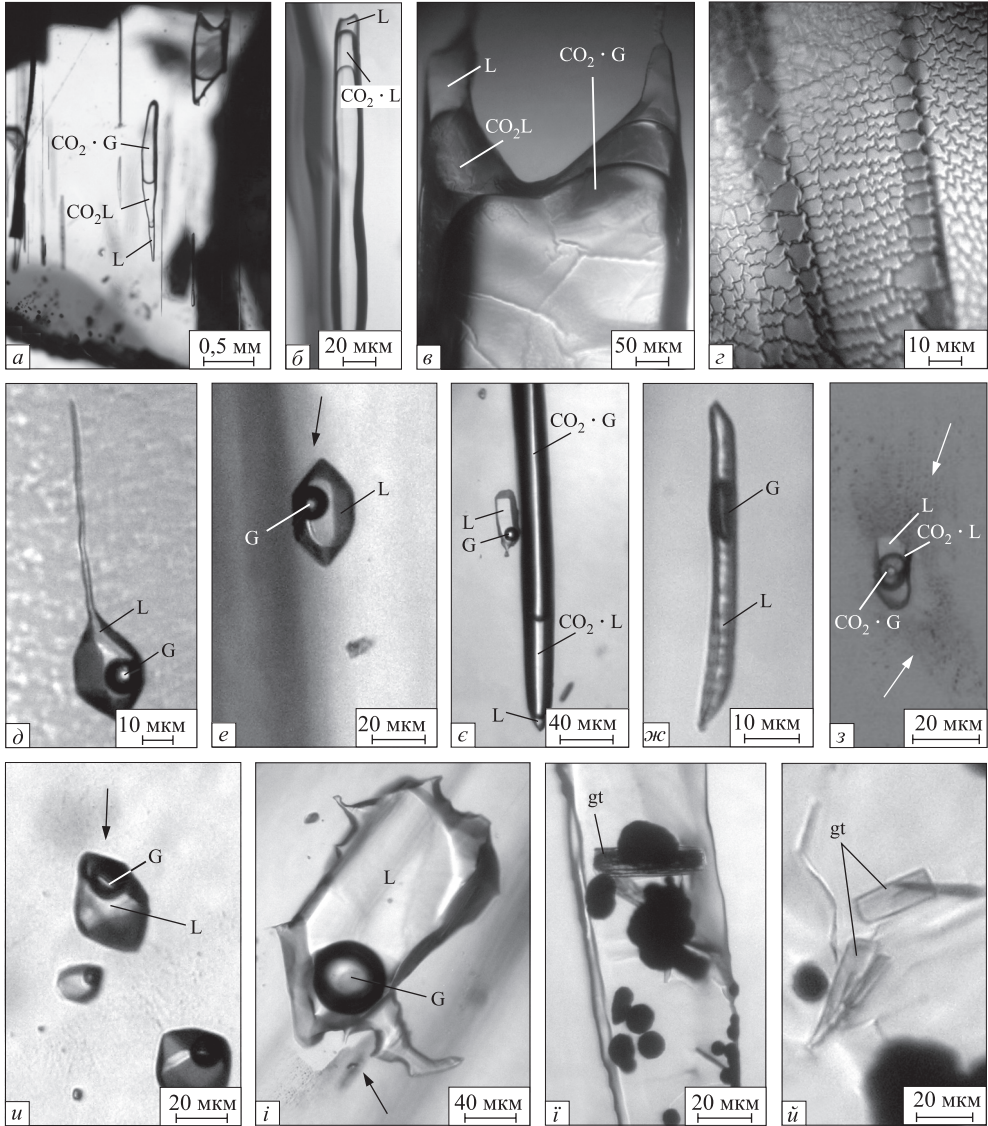


Рис. 7. Первинні (а—з, і, й) і вторинні (u, i) флюїдні вклучення у кварці Д:

а—з — вклучення типу 6; д—з — типу 7; в, з — “сітчаста” речовина на поверхні вклучення в із фазою CO_2 ($\rho = 0,27 \text{ г/см}^3$) — деталь а; е — сумісне знаходження вклучень типу 6 і 7; з — вклучення містить рідкий CO_2 ($\rho = 0,67 \text{ г/см}^3$); і, й — темні виділення представлені непрозорими оксидами заліза, прозорі — гематитом (gt); L — водний розчин; $\text{CO}_2 \cdot \text{L}$ — рідкий CO_2 ; $\text{CO}_2 \cdot \text{G}$ — газовий CO_2 ; G — газова фаза. У вклученні з фаза L — не водний розчин. Стрілки вказують на ореоли розтріскування

розміри змінюються у широких межах: і завдовжки, і в поперечному перерізі вони здебільшого вкладаються у межі відповідно 0,05—2,5 і 0,002—0,3 мм. У досліджуваному зразку часто трапляються, що зазвичай є рідкісним явищем, сингенетичні до первинних вклучень з CO_2 -флюїдом первинні вклучення водного розчину (рідина ≈ 80 —85 %) типу 7 [4, 18] (рис. 7, д—ж). Оскільки в момент ізоляції наповнення їх могло бути гетерогенним (у вклученнях типу 6 може бути зазвичай невеликий надлишок водного розчину, а у вклученнях типу 7 — газової CO_2 -фази), то температури їх гомогенізації можуть дещо пе-

ревищувати дійсні. Тому існують певні труднощі у підборі включень гомогенного захоплення для визначення дійсних значень PT -параметрів мінералоутворення [10]. У включеннях гомогенного захоплення типу 6 об'єм водного розчину досягає 5 %. Включення, що заповнені водним розчином на 20—60 % об'єму його порожнини, в момент ізоляції, безумовно, були гетерогенними.

Іноді поверхня включень типу 6 покрита плівкою, що розбита системою тріщин (рис. 7, в, з), яка зазвичай сублімується за температури +70—80, а в одному випадку — 178 °С. В ультрафіолетовому промінні сітчаста органічна плівка не люмінесцює. Навколо більших за розмірами включень типу 7 спостерігаються ореоли субмікроскопічних включень, а навколо включень типу 6 вони відсутні.

У водному розчині деяких, здебільшого великих за розмірами включень типу 7 трапляються поодинокі видовжені прозорі кристалики гетиту та численні дрібні (переважно діаметром 0,02—0,03 мм) непрозорі кульки гематиту (червоного кольору у відбитому світлі) (рис. 7, і, й). Останні у вигляді таких самих дрібних виділень виявлені й у кварці у вигляді твердих включень.

Флюїдні включення типу 6 відзначаються такими параметрами: температура гомогенізації газового CO_2 -флюїду ($T_{\text{г}} \text{CO}_2 \cdot \text{G}$) +21,5—30,0 °С; температура потрійної точки CO_2 -розчину ($T_{\text{пт}} \text{CO}_2$) від -57,0 до -57,8 °С; густина фази CO_2 (ρ) 0,20—0,33 г/см³, відповідає густині чистого CO_2 за $T_{\text{г}} \text{CO}_2 \cdot \text{G}$; температура гомогенізації включень гомогенного захоплення ($T_{\text{р}}$ в газ) від 220—230 до 278—290 °С.

Мінімальні значення густини CO_2 -розчину стосуються включень типу 6, що розміщені в основі кварцу. Переважають включення з $T_{\text{г}} \text{CO}_2 \cdot \text{G}$, що дорівнює 25,5—28,5 °С ($\rho = 0,24—0,29$ г/см³).

Важливі генетичні наслідки впливають з результатів дослідження розтрісканого включення гетерогенного (?) захоплення (рис. 7, з): температура гомогенізації рідкого CO_2 -флюїду ($T_{\text{г}} \text{CO}_2 \cdot \text{L}$) +27,2 °С; $T_{\text{пт}} \text{CO}_2$ -57,0 °С (?); $\rho_{\text{CO}_2} = 0,67$ г/см³, відповідає густині чистого CO_2 за $T_{\text{г}} \text{CO}_2 \cdot \text{L}$; $T_{\text{р}}$ в рідину ≥ 325 °С.

Вторинні включення. Вони відповідають включенням гетерогенного походження і за складом (CO_2 -флюїд + водний розчин) подібні до вмісту первинних включень. Серед них також трапляються включення як гомогенного, так і гетерогенного захоплення CO_2 -флюїду (тип 8) і водного розчину (тип 9). В останніх включеннях крім фази водного розчину іноді близько 15—20 % об'єму займає рідка фаза CO_2 -розчину (за кімнатної температури вона сприймається як газова фаза). Деякі газово-рідкі включення типу 9 виявляються також розтрісканими (рис. 7, и, і). Температура гомогенізації включень 9 досягає 325—330 °С.

Обговорення результатів дослідження. Пульсуюче надходження продуктів дегазації основної магми у вигляді потоків CO_2 -флюїду у вадозні води заноришів супроводжувалось його скаламученням. Унаслідок цього на грані кварцу осідав гематит у вигляді субмікроскопічних кристаликів-затравок або кульок діаметром до 0,2 мм (див. рис. 2). У подальшому їх сумісний з кварцом ріст привів до утворень, що за способом формування відповідають конкреціям [13]. Розмірність дрібних фаз, що їх складають, відповідає величині тонкодисперсних або колоїдних часточок ($10^{-3}—10^{-6}$ мм) [19]. У порах цих конкрецій до їх розкривання був водний розчин: іноді від непрозорих їх скупчень відходять невеликі специфічні за формою заліковані тріщини з включеннями водного розчину. Дуже рідко у поперечному перерізі деяких червоних конкрецій гематиту видно тріщини усихання. Крім того, кульки гематиту і прозорі кристалики

гетиту як ксеногенні фази потрапляють також у первинні вклучення водного розчину (рис. 7, і, й).

Вивчені непрозорі вклучення гематиту, ймовірно, відповідають вклученням гематиту у кварці, що зображені на рис. 3 статті [20]. Назагал у заноришових пегматитах Волині гематит має різні форми виділення [14].

Хімічний і рентгенометричний аналізи вказують, що чорні й червоні вклучення представлені гематитом (можливо, з малою кількістю гетиту) і кварцом, і відрізняються один від одного лише співвідношеннями вмісту Fe_2O_3 і SiO_2 : у чорних індивідах вміст Fe_2O_3 (93,5—96,8) значно більший, у вклученнях червоного кольору вміст SiO_2 іноді може суттєво переважати вміст Fe_2O_3 (8,1—72,3 % маси).

Агрегатний стан CO_2 -флюїду вклучень типу 6 вказує на агрегатний стан потоків CO_2 -розчину, що надходили у занориші. Зазвичай у пегматитах центральних ділянок пегматитового поля вклучення типу 6 заповнені газовим CO_2 -флюїдом. Первинні вклучення цього типу, але заповнені як газовим, так і рідким CO_2 -розчином, вперше виявили Г.Г. Леммлейн і М.О. Клія [15]. У досліджуваному нами кварці також встановлені первинні вклучення типу 6, що заповнені і газовим (рис. 7, а, б, є), і рідким CO_2 -розчином (рис. 7, з). Потоки рідкого CO_2 -флюїду, як і у згаданому випадку [15], проявились також наприкінці росту пізнього кварцу Д.

Температура і флюїдний тиск мінералоутворювальних розчинів визначаються інтенсивністю надходження потоків CO_2 -розчину. За T_f первинних вклучень типу 6 і 7 гомогенного захоплення температура кристалізації змінювалась від ~220—230 до 290 °С. Однак температура мінералоутворення наприкінці росту кварцу Д перевищила 325 °С. Це значення відповідає T_f розтрісканих вклучень, які за температури 325 °С не розтріскуються у термокамері.

Вклучення зазнали експлозивного розтріскування [2]. Розтрісканими виявились лише частина газово-рідких вклучень типу 7 і деякі типу 9. Відсутність ореолів розтріскування навколо вклучень типів 6 і 8 пояснюється істотним перевищенням значень dP/dT водних розчинів над діоксидвуглецевими (орієнтовно відповідно 1,5 і 0,15—0,20 МПа/°С). Розтріскування вклучень зумовлене температурою, що перевищує T_f будь-яких розтрісканих вклучень, тобто понад 325 °С. Надходження рідких CO_2 -флюїдів було короткочасним, оскільки ріст кварцу після цього незабаром завершився. Воно відзначилось і короткочасним підвищенням температури, що спричинило розтріскування вклучень.

Разом з CO_2 -флюїдом у середовище мінералоутворення потрапляла органічна речовина, яка легко фіксується завдяки “сітчастій” речовині на поверхні вклучень типу 6. Вона, ймовірно, має неоднаковий склад, оскільки характеризується різною температурою сублімації. В одному з вклучень відзначено температурний діапазон, вищий за встановлений раніше (70—80—120 °С) [8]. На повітрі згадана речовина вивірюється (летить) у межах 300—450 °С. В.А. Калюжний у продуктах її возгону поряд з масовими числами, що відповідають водню, азоту, метану, етану та іншим вуглеводням, зафіксував маси в межах 80—115 [18].

Декілька міркувань щодо визначення глибини формування занориша пегматиту під час кристалізації кварцу Д. Багаторазове пульсуюче надходження потоків CO_2 -флюїду відбувалось у період, коли сітка контракційної тріщинуватості повністю довершила руйнування герметичності заноришів пегматитів і вадозні води заповнили їх. Оскільки у такому разі флюїдний тиск мінералоутворення відповідає гідростатичному [3, 4], глибина формування занориша, що

містив досліджуваний зразок, становила $\leq 2,0$ — $2,2$ км. Дійсно, у процесі надходження потоків CO_2 -флюїду його тиск може тимчасово перевищувати гідростатичний ($P_{\text{гїдр}}$), тому в загальному випадку визначена глибина формування об'єкта за флюїдним тиском ($P_{\text{фл}}$) $\epsilon \leq P_{\text{фл}} / \Delta P_{\text{гїдр}}$, де градієнт гідростатичного тиску дорівнює 10 МПа/км. Температура розтріскування включень гомогенно захоплення перевищує їх T_r орієнтовно на 60 — 70 °С [3].

Висновки. Досліджені напівсферичні концентрично-зональні сингенетичні до кварцу включення гематиту чорного і червоного кольору за способом свого формування відповідають конкреціям. Стосовно кварцу вони росли з різною швидкістю. У якісь періоди їхній ріст відбувався моментально відносно швидкості росту кварцу, іноді ріс лише кварц, трапляються також проміжки часу сумісного росту обох мінералів. Середня відносна швидкість нормального росту включень приблизно у 10 разів більша від швидкості росту кварцу. У формуванні досліджуваних сингенетичних включень гематиту і кварцу брали участь колоїдні розчини. Непрозорі включення гематиту від прозорих червоного кольору включень відрізняються різним вмістом у них Fe_2O_3 : відповідно $93,5$ — $96,8$ і $8,1$ — $72,3$ % маси.

Пульсуюче надходження як газових, так і рідких потоків CO_2 -флюїду визначало температуру вадозних вод у занориші у період росту кварцу Д. Вона змінювалась у широкому інтервалі: від ~ 220 — 230 до орієнтовно 385 — 395 °С. Останні цифри на 60 — 70 °С перевищують найбільші із заміряних значень T_r розтрісканих включень. Максимальний і короткочасний прогрів занориша відбувся наприкінці росту кварцу. Відсутність нових надходжень потоків CO_2 -флюїду швидко понизило температуру мінералоутворення до рівня температури гранітів, в яких перебував пегматит, що містив досліджуваний кварц. З потоками CO_2 -флюїду у мінералоутворювальну систему потрапляли також високомолекулярні органічні сполуки. Флюїдний тиск переважно становив 20 — 22 МПа. Глибина формування пегматиту в період росту досліджуваного кварцу типу Д становила $\leq 2,0$ — $2,2$ км (приймається, що атмосферний тиск у той час відповідав $1 \cdot 10^5$ Па).

Автори вдячні О.Є. Гречановській і Т.П. Матвєєвій за рентгенометричну діагностику мікрокількостей речовини.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Возняк Д.К.* Последовательность кристаллизации галенита, касситерита, гематита и сидерита на конечной стадии формирования пегматитовых тел // *Минерал. сб. Львов. ун-та.* — 1968. — № 22, вып. 4. — С. 413—416.
2. *Возняк Д.К.* Мікрровключення та реконструкція умов ендегенного мінералоутворення. — К.: *Наук. думка*, 2007. — 280 с.
3. *Возняк Д.К., Калюжний В.А.* Использование растресканных включений для восстановления *РТ*-условий мінералообразования (на примере кварца пегматитов Вольни) // *Минерал. сб. Львов. ун-та.* — 1970. — № 30, вып. 2. — С. 31—40; 1971. — № 31, вып. 2. — С. 22—30.
4. *Возняк Д.К., Павлишин В.І.* Фізико-хімічні умови формування та особливості локалізації заноришових пегматитів Волині (Український щит) // *Мінерал. журн.* — 2008. — № 30, № 1. — С. 5—20.
5. *Григорьев Д.П.* Онтогенія мінералов. — Львов: *Изд-во Львов. ун-та*, 1961. — 284 с.
6. *Дымков Ю.М., Воробьев В.С., Головатенко Л.Д. и др.* К онтогеніи настурана из *U*-Мо месторождения // *Новые идеи в генетической минералогии.* — Ленинград: *Наука*, 1983. — С. 66—72.
7. *Калюжная К.М., Калюжный В.А.* К парагенезису акцессорных берилла, фенакита и эвклаза в топазо-морионовых пегматитах // *Минерал. сб. Львов. геол. о-ва.* — 1963. — № 17. — С. 136—147.

8. Калюжний В.А. Новые наблюдения фазовых превращений в жидких включениях // Минерал. сб. Львов. геол. о-ва. — 1956. — № 10. — С. 77—80.
9. Калюжний В.А. Методи вивчення багатofазових включень у мінералах. — К.: Вид-во АН УРСР, 1960. — 168 с.
10. Калюжний В.А. Генетическая информативность глубинных флюидов в минералах (протогетерогенные и расшнурованные включения) // Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования (по данным изучения флюидных включений в минералах). — К.: Наук. думка, 1978. — С. 35—50.
11. Калюжний В.А., Йорши З.Й. О рентгенометрическом исследовании микроколичеств минералов // Минерал. сб. Львов. геол. об-ва. — 1962. — № 16. — С. 403—407.
12. Калюжний В.А., Ляхов Ю.В. Включения касситерита и флюорита в кристаллах из пегматитов Волини // Докл. АН СССР. — 1962. — 143, № 5. — С. 1182—1185.
13. Лазаренко Є.К. Курс мінералогії. — К.: Вища шк., 1970. — 600 с.
14. Лазаренко Є.К., Павлишин В.И., Латыш В.Т. Минералогия и генезис камерных пегматитов Волини. — Львов: Вища шк., 1973. — 360 с.
15. Леммлейн Г.Г., Кляя М.О. Первичные включения газа в кристаллах // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. — 1961. — Ч. 90, вып. 3. — С. 260—265.
16. Ляхов Ю.В. О сингенетических включениях гетита и гематита в кристаллах кварца из пегматитов Волини // Минерал. сб. Львов. геол. об-ва. — 1963. — № 17. — С. 210—214.
17. Ляхов Ю.В., Пизнюр А.В. О сингенетических твердых включениях в минералах // Там же. — 1964. — № 18, вып. 2. — С. 165—172.
18. Мінералоутворюючі флюїди та парагенезиси мінералів пегматитів заноришевого типу України (рідкі включення, термобарометрія, геохімія) / Під ред. В.А. Калюжного — К.: Наук. думка, 1971. — 216 с.
19. Павлишин В.І., Довгий С.О. Мінералогія. — К.: КНТ, 2008. — 536 с.
20. Цыганов Ю.М. Окислы и гидрокислы железа в пегматитах Волини // Минерал. сб. Львов. геол. об-ва. — 1951. — № 5. — С. 179—186.

Надійшла 03.06.2010

D.K. Voznyak, S.S. Ostapenko, O.A. Vyshnevskiy, Yu.A. Galaburda

THE SYNGENETIC HEMISPHERICAL CONCENTRICALLY-ZONAL INCLUSIONS OF HEMATITE IN THE VOLYNIAN QUARTZ CHAMBER PEGMATITE

For the first time it is investigated that in the Volynian chamber pegmatites the concentrically zonal hemispherical hematite inclusions (up to 0.5—0.7 mm) were growing simultaneously with late quartz. As to the way of formation they correspond to the concretions. The relative speed of inclusions formation in hematite varied widely. Average rate of the growth was 10 ± 1 times greater than the inclusion rate of quartz growth. During the growth two types of inclusions were formed, which significantly differ in the content of Fe_2O_3 : 94.1—97.1 % of the mass in the opaque; 8.9—74.4 % of the mass in the transparent. The studied formations consist of hematite beads predominantly 300—100 nm in size. They grew in a heterogeneous system (aqueous solution + CO_2 phase (mainly gas) with the high-molecular organic compounds). The growth temperature was usually 220—230 °C and pressure — 20—22 MPa.

Д.К. Возняк, С.С. Остапенко, А.А. Вишнеvский, Ю.А. Галабуpда

СИНГЕНЕТИЧЕСКИЕ ПОЛУСФЕРИЧЕСКИЕ КОНЦЕНТРИЧЕСКИ-ЗОНАЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ ГЕМАТИТА В КВАРЦЕ ЗАНОРЫШЕВЫХ ПЕГМАТИТОВ ВОЛИНИ

Впервые установлено, что в камерных пегматитах Волини концентрически-зональные полусферические включения гематита (до 0,5—0,7 мм) росли одновременно с поздним кварцем. По способу образования они соответствуют конкрециям. Относительная скорость образования включений гематита изменяется в широких пределах. Средняя скорость роста включений в 10 ± 1 раз превышала скорость роста кварца. Во время роста образовались два типа включений, которые значительно различаются по содержанию Fe_2O_3 : 94,1—97,1 % массы в непрозрачных; 8,9—74,4 % массы в прозрачных. Изученные образования состоят из глобул гематита размером преимущественно 300—100 нм. Они росли в гетерогенной системе (водный раствор + CO_2 -фаза (преимущественно газ) с высокомолекулярными органическими соединениями). Температура роста обычно составляла 220—230 °C, давление — 20—22 МПа.

¹ Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України та Міністерства України з питань надзвичайних ситуацій та у справах захисту населення від наслідків Чорнобильської катастрофи 03680, м. Київ, пр-т Акад. Палладіна, 34а

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

АХОНДРИТ NORTON COUNTY: СКУЛЬПТУРА ПОВЕРХНІ ТА ХІМІЧНИЙ СКЛАД МІНЕРАЛЬНИХ ЗЕРЕН

Наведено результати растрових електронно-мікроскопічних та енергодисперсійних спектроскопічних досліджень скульптури поверхні та хімічного складу мінеральних зерен із енстатитового ахондрита Norton County. Вперше в ахондриті знайдені бржезінаїт, відомий до того лише в залізному метеориті, продукти вивітрювання алабандину, а також діагностовані порожнини росту в кристалах енстатиту, які вказують на їх нерівноважну кристалізацію найімовірніше із ударного розплаву. Характер поширення скульптур ударного метаморфізму на поверхні мінеральних зерен засвідчує додатковий удар, але значно меншої інтенсивності, ніж попередній, в космічній історії материнського тіла ахондрита Norton County.

Скульптура поверхні мінеральних зерен є чутливим індикатором умов мінералоутворення в газопиловій протопланетній туманності і в материнських тілах метеоритів. У раніших дослідженнях ми акцентували увагу на спільних і відмінних скульптурних характеристиках мінералів у недиференційованих метеоритах — хондритах [4, 5], і диференційованих — паласитах [1—3], тобто в тих, які не пройшли етап плавлення примітивної речовини, і в тих, які пройшли його в материнських тілах. У статті увагу зосереджено на вивченні скульптурних особливостей і хімічного складу поверхні мінеральних зерен та їх сколів у представнику ще одного класу диференційованих метеоритів — ахондриті Norton County. Вибір саме цього ахондрита зумовлений не стільки його великою масою, скільки належністю до мало поширеної і генетично важливої групи кам'яних метеоритів — енстатитових ахондритів (обритів).

Мінеральний склад цих ахондритів близький до рідкісної групи хондритів — енстатитових хондритів, які характеризуються наявністю невідомих на Землі високо-температурних і, відповідно, високовідновних мінералів-індикаторів екстремальних умов мінералоутворення в космосі. Подібність мінерального складу енстатитових ахондритів і хондритів лежить в основі гіпотези про походження ахондритів із ударного розплаву енстатитових хондритів [11]. За результатами детального петрографічного дослідження ахондрита Norton County допускають [9], що речовина ахондрита пройшла етап повільної крис-

талізації в глибинах материнського тіла, після чого внаслідок сильного удару була викинута на поверхню, брекчійована і змішана з ударним розплавом піроксенового складу. Подальші дослідження ахондрита цими самими авторами [10] дали змогу дійти висновку щодо його належності до ударних брекчій, які складаються з різноманітних за природою уламків магматичних порід (дунітів, піроксенітів, плагіоклазитів), а також ударнопереплавлених брекчій.

Ахондрит Norton County впав у вигляді метеоритного дощу 18 лютого 1948 р. у штаті Канзас (США). Після падіння було знайдено понад 100 індивідуальних екземплярів, найбільший з яких мав масу понад 1 т. Метеорит крихкий, грубозернистий, бідний кальцієм і складається переважно з великих кристалів (2—3 см) енстатиту, які розміщуються в дрібнозернистій масі енстатиту й олівіну з невеликою кількістю троїліту і нікелістого заліза. Наявність кристалів такого великого розміру є однією із важливих мінералогічних ознак енстатитових ахондритів. У ньому також діагностовані як акцесорні мінерали піротин, діопсид, олігоклаз, ольдгаміт CaS , добрееліт FeCr_2S_4 , перійт $(\text{Ni,Fe})_5(\text{Si,P})_2$, самородна мідь, шрейберзит $(\text{Fe,Ni})_3\text{P}$, фероалабандин $(\text{Mn,Fe})\text{S}$, касвелсильверит NaCrS_2 , осборніт TiN , так і вторинні мінерали — портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$, фатерит CaCO_3 , басаніт $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, кронусит $\text{Ca}_{0.2}\text{CrS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та штилхорніт $\text{Na}_{0.3}[\text{CrS}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [10]. Ольдгаміт, добрееліт, касвелсильверит і осборніт належать до космічних мінералів, аналоги яких у земних породах поки що не знайдені. За хімічним і мінеральним складом ахондрит Norton County близький до земного анортозиту, а також місячного реголіту. Вік за різними даними Rb/Sr методу коливається від $4,516 \pm 0,029$ до 4,7 млрд років [7].

Для скульптурних і хімічних досліджень за допомогою сканувального електронного мікроскопа (СЕМ) марки JEOL JSM-6490LV, обладнаному енергодисперсійним спектрометром Penta FETx3 Oxford Instruments, із подрібненої фракції ахондрита було попередньо відібрано під бінокюляром МБС-10 і описано 3 зерна енстатиту, 5 — моносульфіду заліза, по 2 — олівіну і вперше бржезінаїту, 1 — нікелістого заліза, 1 — зросток енстатиту, фероалабандину і ольдгаміту. За допомогою СЕМ у цих мінералах були діагностовані вклучення добрееліту, а також продукти земного вивітрювання ольдгаміту — карбонат кальцію (CaCO_3), належність якого до кальциту або фатериту без даних щодо структури мінералу встановити неможливо, а також гіпсу. При цьому слід зазначити, що і в хондритах, і в ахондриті Norton County зерна мінералів характеризуються підвищеною крихкістю відносно їхніх земних аналогів. Це пов'язане з умовами їх існування в космосі, а саме з різким перепадом температур і тиску, передусім через процеси ударного метаморфізму, а також постійного опромінення сонячними і космічними елементарними частинками, що сприяло утворенню численних дефектів у структурі мінералів у поверхневих шарах материнських тіл метеоритів.

У результаті електронно-мікроскопічного і хімічного дослідження ахондрита Norton County отримано дані для кожного із вивчених мінералів.

Енстатит. Усі зерна мають білий колір, напівпрозорі у тонких сколах. На жаль, нам не вдалося відібрати хоча б одне зерно з добре розвинутими індукційними гранями, тому здебільшого вивчена скульптура поверхні їхніх сколів.

Електронно-мікроскопічне вивчення поверхні зерен та їхніх сколів показало, що більшість з них характеризуються досконало розвиненими тріщинами спайності [110], по яких навіть за незначних навантажень дробляться зерна. На залишках індукційних граней діагностовані клиноподібні смуги деформацій (рис. 1, а), а також два типи налиплих бризків розплаву: у вигляді півкуль розміром $\leq 0,5$ мкм (рис. 1, б) і плоских неправильної форми утворень мікронного

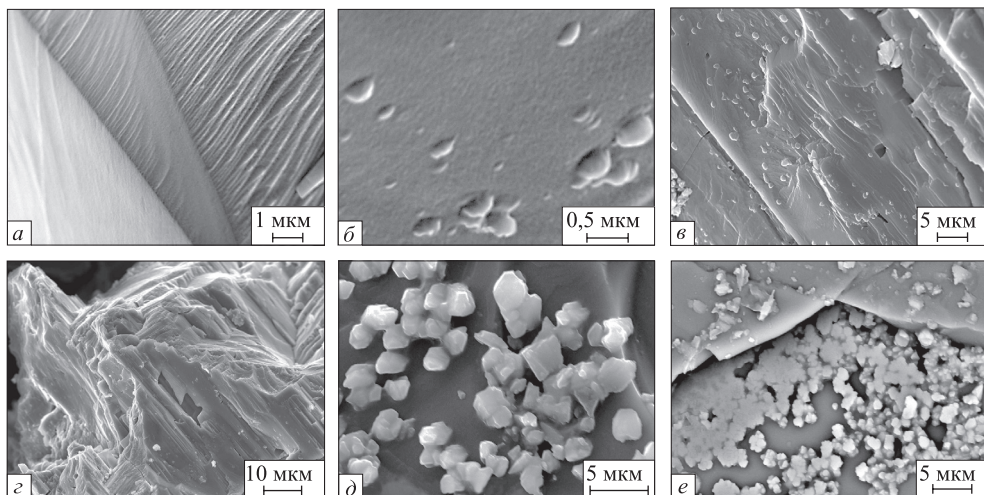


Рис. 1. Растрове електронно-мікроскопічне зображення поверхні зерен енстатиту та олівіну із ахондрита Norton County:

a — клиноподібні смуги деформації на поверхні зерна енстатиту; *б* — скупчення бризок розплаву на поверхні зерна енстатиту; *в* — субмікронні включення кристалів, тріщини спайності та поодинокі порожнини росту на поверхні сколу зерна енстатиту; *г* — порожнини росту видовженої форми на поверхні сколу зерна енстатиту; *д* — скупчення вторинних кристалів CaCO_3 на поверхні зерна олівіну; *е* — скупчення субмікронних кристалів CaCO_3 у вигляді плівки на поверхні зерна олівіну

розміру. Різна форма таких бризок, а також відмінності в характері змочування з поверхнею зерна енстатиту вказують на їх різну в'язкість у період налипання. В першому випадку розплав був в'язкішим, ніж у другому, що може бути пов'язано з відмінностями у їх хімічному складі, а також/або з температурою бризок. На поверхні сколів енстатитових зерен наявні субмікронні включення 4- і 6-кутної форми, кількість яких змінюється від поодиноких до масових скупчень (рис. 1, *в*). Вивчення хімічного складу найбільших за розмірами включень вказує на їх троїлітовий склад і наявність незначних домішок Ті.

На поверхні сколів зерен енстатиту є відбитки гексагональних кристалів (троїліту?) мікронного розміру, а також округлі пори, які, ймовірно, належать до газових включень. Серед вивчених скульптур найбільший інтерес становлять порожнини росту видовженої форми розміром $\leq 20 \times 5$ мкм, які розташовані паралельно призматичним граням і мають заокруглені кути (рис. 1, *г*). Такі скульптури знайдені нами вперше і є ознакою нерівноважного росту кристалів енстатиту в умовах значного переохолодження розплаву.

За результатами енергодисперсійного аналізу середній хімічний склад енстатиту відповідає $\text{Fs}_{0,07}\text{En}_{98,3}\text{Wo}_{1,67}$ (табл. 1), хоча 12 із 14 вивчених точок є беззалістими. У вигляді домішок в енстатиті відзначено CaO , Cr_2O_3 , MnO , Al_2O_3 , CuO і K_2O .

Олівін. Представлений прозорими безкольоровими зернами. Сканувальне електронно-мікроскопічне дослідження індукційних граней вказує на наявність типових для метеоритних олівінів клиноподібних і пластинчастих скульптур деформацій, виникнення яких зумовлене ударнометаморфічним перетворенням метеорита [3—5]. На поверхні зерен також відзначені округлі плоскі включення сплаву Cu—Fe—Ti (69,3 % Cu ; 24 % Fe ; 6,69 % Ti), які за формою подібні до включень сплаву Cu—Ni—Zn , діагностованих нами на поверхні зерен олівіну із паласиту Брагін [1], відбитки кубічних кристалів, окремі субмікронні пори,

бризки емульсії, а також добре сформовані кристали CaCO_3 (рис. 1, *д*) та його тонкокристалічні плівки (рис. 1, *е*).

У переважній більшості досліджених точок олівін представлений чистим форстеритом, інколи з домішками CaO ($\leq 0,85\%$), що засвідчує його високотемпературний характер, MnO ($\leq 0,57\%$) та CuO ($\leq 0,84\%$). При цьому слід зазначити, що окремі аналізи показують наявність незначної кількості фаялітового компонента, що найімовірніше пов'язане з впливом гідроксидів заліза, які є продуктом земного вивітрювання металу і сульфїду заліза.

Моносольфїд заліза. Зерна мають металічний блиск, інколи з побіжалістю, а також чорний колір, на відміну від бронзового в хондритах і паласитах. На окремих ділянках індукційної поверхні зерен FeS діагностовані деформаційні пластинки і блокова будова, що є прикметами ударного метаморфізму [1—3], а також тонкий пошаровий ріст грані, який вперше відзначений нами в троїліті з паласиту Омолон [2] і у вигляді грубішого пошарового росту на ідеальному за формою кристалі троїліту, розташованому на поверхні хондри метеорита Оленівка [4]. В окремих випадках спостерігаються включення мікронних і субмікронних кристалів 4-, 6-кутної і округлої форми, таблитчасті і гексагональні кристали олівїну, сітка червоподібних силікатних потоків (рис. 2, *а*), характер яких вказує на високу температуру їх розплаву і добру змочуваність поверхні зерна, лінійна система 4- і 6-кутних субмікронних кристалів ольдгамїту, а також агрегатів лусочок розміром $\leq 0,1\text{мкм}$ у вигляді піни (рис. 2, *б*). Вивчення хімічного складу надзвичайно тонких лусочок, розмір яких значно менший за роздільну здатність приладу, вказує на їх імовірну належність до гематиту, а відповідно, і на вторинне походження.

Хімічний склад сульфїду заліза змінюється від троїліту до піротину (табл. 2) з кількісним переважанням зерен останнього. У вигляді мікроелементів у ньому постійно є Ti . В окремих точках зафіксовано незначний вміст Cr , Cu , Mn , V , Co і Ni . Наявність у деяких аналізах Si , Mg , Ca і Zn може бути зумовлена впливом асоціюючих мінералів. Троїліт діагностовано також як включення з незначними домішками Cr , Ti , Cu і Ni в зернах бржезінаїту.

Таблиця 1. Хімічний склад енстатиту в ахондриті Norton County, %

Компонент	Значення	
	діапазон	середнє *
MgO	35,8—43,2	39,5
SiO ₂	54,5—62,5	58,9
FeO	0,00—0,36	0,05
CaO	0,31—3,18	0,95
Cr ₂ O ₃	0,00—0,36	0,06
MnO	0,00—1,11	0,19
Al ₂ O ₃	0,00—0,63	0,11
CuO	0,00—0,62	0,10
K ₂ O	0,00—0,22	0,05
Сума		99,91
Fs	0,00—0,54	0,07
En	93,6—99,4	98,3
Wo	0,57—6,40	1,67

* Кількість аналізів 14.

Таблиця 2. Хімічний склад моносольфїду заліза в ахондриті Norton County, %

Компонент	Значення	
	діапазон	середнє *
S	35,0—40,8	38,8
Fe	55,4—63,7	58,1
Ti	0,23—2,91	1,46
Cr	0,00—1,06	0,45
Co	0,00—0,62	0,16
Ni	0,00—0,27	0,03
Cu	0,00—0,52	0,10
Mg	0,00—0,67	0,15
Si	0,00—1,11	0,32
Ca	0,00—0,53	0,07
V	0,00—0,27	0,07
Mn	0,00—1,06	0,17
Zn	0,00—0,67	0,12
Сума		100

* Кількість аналізів 10.

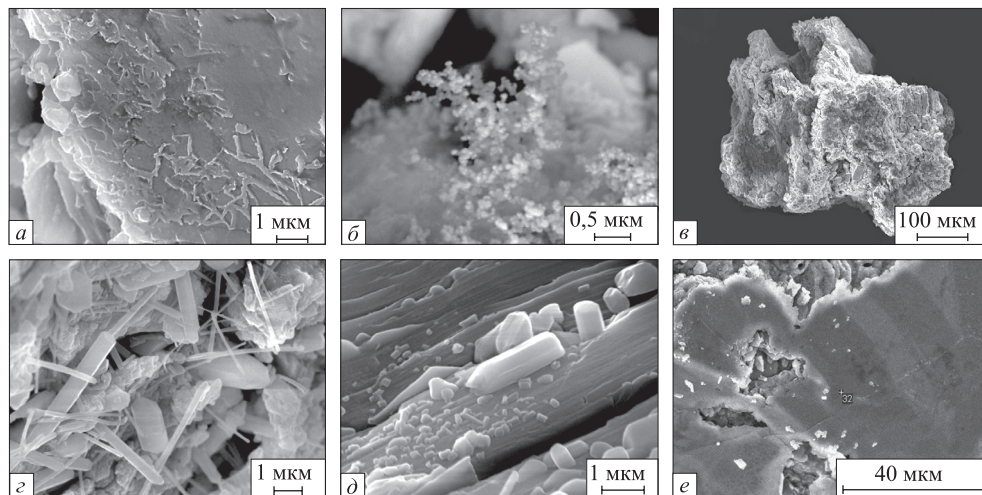


Рис. 2. Растрове електронно-мікроскопічне зображення поверхні зерен моносульфіду заліза, бржезінаїту та полімінерального зростка із ахондрита Norton County:

a — сітка ударного силікатного розплаву на поверхні зерна троїліту; *б* — агрегат субмікронних лусочок імовірно вторинного гематиту у вигляді піни на поверхні зерна троїліту; *в* — зерно бржезінаїту, поверхня якого має грудкувато-зернисту, а в окремих ділянках пластинчасту будову; *з*—*д* — зерна гіпсу у вигляді скупчень голчастих (*з*), пластинчастих і призматичних кристалів (*д*) на поверхні зерна бржезінаїту; *е* — суцільна плівка оксиду мангану на поверхні зростка енстатиту, ольдгаміту і ймовірно фероалабандину. Використано СЕМ-зображення, яке отримано під час дослідження хімічного складу плівки; 32 — точка хімічного аналізу

Нікелисте залізо. Із мінеральної фракції ахондрита відібрано під біноклярком лише одне зерно металу. За електронно-мікроскопічного вивчення його поверхні відзначені: а) одна або дві системи деформаційних ліній, які є типовим проявом деформацій зсуву (нейманових ліній) в кристалах камаситу і утворились унаслідок ударного метаморфізму [3, 5]; б) зірчасті і пластинчасті скупчення гідроксидів заліза, виникнення яких зумовлено процесами вивітрювання [3].

Вивчення хімічного складу різних ділянок зерна вказує на його фазову неоднорідність. Частина зерна представлена камаситом (середнє з 2 аналізів, %: 6,96 Ni; 88,6 Fe; 0,85 Co; 2,29 S; 0,90 Cu; 0,44 Mg), решта — тонкою сумішшю камаситу і теніту, тобто плеситом (середнє з 3 аналізів, %: 16,5 Ni; 80,9 Fe; 1,07 Co; 1,22 S; 0,10 Cr; 0,13 Si).

Вивчення зерен металу в полірованих шліфах за допомогою електронної мікроскопії вказує на мікрографічну будову плеситу.

Бржезінаїт. Характеризується темно-сірим кольором із зеленуватим відтінком, землистою поверхнею і пластинчастою будовою окремих ділянок. Слід зауважити, що цей сульфід знайдений в ахондриті Norton County і взагалі в ахондритах уперше. Раніше він був діагностований лише в залізному метеориті — атакситі Tucson (табл. 3) у вигляді окремих зерен розміром 50×80 мкм [8].

Електронно-мікроскопічне дослідження бржезінаїту в ахондриті Norton County показало, що поверхня зерен має грудкувато-зернисту, а в окремих ділянках пластинчасту будову (рис. 2, *в*), яка зумовлена наявністю досконалої спайності в мінералі. В окремих випадках 2 системи спайності перетинаються під кутом 90° . Характерна особливість поверхні — наявність зерен гіпсу у вигляді скупчень голчастих кристалів (хаотичних індивідів або субпаралельних

систем) завтовшки $\leq 0,5$ мкм (рис. 2, з), добре розвинутих пластинчастих і призматичних кристалів розміром ≤ 5 мкм (рис. 2, д) і окремих грубопризматичних кристалів розміром ≤ 15 мкм.

Отримані дані стосовно хімічного складу бржезинаїту (табл. 3) засвідчують наявність у ньому домішок Ti, Mn, Ni, Fe і Ca, а також його відповідність бржезинаїту із атакситу Tucson. Наявність в окремих точках аналізу Ca, Mg, Si, Na і Al спричинена забрудненням іншими мінералами. Так, постійна домішка Ca у хімічному складі бржезинаїту є індикатором його тісної асоціації з ольдгамітом.

Ольдгаміт. Діагностовано на поверхні зерен бржезинаїту і в єдиному випадку троїліту. Здебільшого ольдгаміт змінений у земних умовах і представлений добре розвинутими кристалами гіпсу (рис. 2, з, д). Через мікронні та субмікронні розміри кристалів прецизійні дані стосовно хімічного складу вдалось отримати лише в 3 точках грубопризматичних кристалів. Відповідно до цих даних, ольдгаміт містить у середньому, %: 53,4 Ca; 42,8 S; 1,43 Cr; 1,56 Fe; 0,84 Cu, і характеризується незначною варіацією складу від зерна до зерна.

Добреєліт. В ахондриті Norton County діагностований у вигляді пластинки завширшки 2,5 мкм на поверхні троїліту. Хімічний склад добреєліту, %: 46,1 S; 25,3 Cr; 21,6 Fe; 2,51 Cu; 2,04 Ti; 1,54 Mn; 0,53 Si; 0,24 V; 0,24 Ca. Характеризується наявністю домішок, а також пониженим вмістом Cr і дещо підвищеним вмістом Fe порівняно з його ідеальною формулою. Дефіцит Cr в отриманому аналізі зумовлений незначною шириною пластинки добреєліту, нижчою за роздільну здатність приладу, і відповідно, впливом троїліту на результати аналізу.

В ахондриті діагностовані продукти земного вивітрювання, до яких належать добре розвинуті окремі кристали (див. рис. 1, д) карбонату кальцію (54,9 % CaO) та їх плівки (рис. 1, е) у вигляді скупчень субмікронних кристалів на поверхні зерен олівіну, суцільні плівки (рис. 2, е) оксидів мангану (табл. 4) на поверхні зростка енстатиту, ольдгаміту і, ймовірно, фероалабандину, кристали гіпсу, а також гідроксида заліза. Хімічний склад окремих плівок мангану змінний і характеризується варіацією вмісту MnO від 74,3 до 91,1 %, FeO —

Таблиця 3. Хімічний склад бржезинаїту в атакситі Tucson [6] і в ахондриті Norton County, %

Компонент	Атаксит Tucson	Ахондрит Norton County	
		діапазон	середнє *
Cr	47,3—49,8	44,7—55,1	48,2
S	43,3—46,0	38,2—43,8	41,2
Fe	1,4—4,8	0,00—1,02	0,31
Mn	0,54—0,95	0,55—1,09	0,79
Ti	0,1—0,12	0,00—0,79	0,16
Ni	0,05—0,28	0,00—0,78	0,16
V	1,56—1,64	—	—
Ca	—	5,36—7,96	6,78
Na	—	0,00—1,20	0,59
Mg	—	0,00—2,60	1,72
Al	—	0,00—0,33	0,12
Si	—	0,00—0,93	0,23
K	—	0,00—0,60	0,12
Сума			100,0

* Кількість аналізів 5.

Таблиця 4. Хімічний склад оксидів мангану в ахондриті Norton County, %

Компонент	Значення	
	діапазон	середнє *
MnO	74,3—91,1	84,4
SO ₃	0,00—3,97	1,90
CaO	2,28—4,89	3,88
FeO	1,29—3,15	2,01
MgO	2,09—8,57	4,50
SiO ₂	1,28—4,96	2,62
TiO ₂	0,00—0,45	0,15
Cr ₂ O ₃	0,00—0,48	0,16
NiO	0,00—0,63	0,36
Сума		100,0

* Кількість аналізів 3.

від 1,29 до 3,15, SO_3 — від 0 до 3,97 %. Відповідно до попередніх досліджень [6], карбонат кальцію є продуктом вивітрювання ольдгаміту, оксидні форми мангану — фероалабандину, а гідроксиди заліза — нікелістого заліза і сульфід заліза.

Таким чином, за результатами електронно-мікроскопічного дослідження скульптури поверхні і хімічного складу сколів та індукційних граней мінералів ахондрита Norton County встановлено:

1) наявність порожнин росту видовженої форми всередині кристалів енстатиту, що засвідчує його швидку кристалізацію у нерівноважних умовах. Виникнення таких порожнин неможливе за метаморфічного росту, тому їх наявність є вагомим аргументом на користь утворення окремих зерен енстатиту в результаті нерівноважного мінералоутворення із розплаву (найімовірніше, з ударного), що підтверджує петрографічні дані щодо наявності в метеориті ударнопереплавлених уламків [10];

2) наявність у мінералах таких домішок, як Ti, V і Cr, що є додатковим свідченням високотемпературних, а відповідно, і високовідновних умов утворення мінералів метеорита та його генетичного зв'язку з енстатитовими хондритами;

3) наявність на поверхні мінеральних зерен типових для мінералів хондритів і паласитів скульптур ударного метаморфізму [2—5] — деформаційних пластинок на поверхні зерен олівіну, нікелістого заліза, троїліту і бржезиніаїту, а також бризок розплаву та їх конденсатів на поверхні зерен енстатиту, олівіну і моноссульфід заліза. Ці скульптури виникли внаслідок повторного, але значно меншої інтенсивності удару, ніж попередній, який зумовив формування ударних розплавів [10] на поверхні материнського тіла енстатитового ахондрита;

4) наявність округлих субмікронних пор всередині і на поверхні зерен, що може бути одним із доказів формування газових включень у період швидкого переплавлення проточечовини типу енстатитових хондритів з подальшим охолодженням розплаву;

5) наявність субмікронних і мікронних включень кристалів на поверхні зерен, що вказує на очищення кристалічної ґратки мінералів від домішок у результаті ударнометаморфічних процесів. Не виключено, що саме постударна температура зумовила тонкий пошаровий ріст на окремих гранях зерен троїліту в умовах незначного пересичення парами сірководню в мінералоутворювальному середовищі.

Слід зазначити, що в доповнення до попередніх детальних вивчень ахондрита Norton County традиційними методами саме електронно-мікроскопічне дослідження дало змогу розширити список мінералів бржезиніаїтом, який знайдено раніше як рідкісний акцесорний мінерал лише в залізному метеориті, оксидними формами мангану як продуктів земного вивітрювання фероалабандину, а також знайти порожнини росту в енстатиті. Це однозначно вказує на важливість та генетичну інформаційність цього методу у вивченні незначної кількості метеоритної речовини, що особливо актуально під час дослідження унікальних космічних об'єктів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Семененко В.П., Алексєєва О.І. Природа кристалів магнетиту в паласиті Брагін // Зап. Укр. мінерал. тов-ва. — 2006. — **3**. — С. 157—160.
2. Семененко В.П., Горovenko Т.М. Скульптура поверхні та хімічний склад мінеральних зерен паласиту Омолон // Там само. — 2009. — **6**. — С. 63—69.
3. Семененко В.П., Квасниця І.В., Алексєєва О.І., Ширінбекова С.Н. Особливості скульптури поверхні зерен мінералів у паласитах // Там само. — 2008. — **5**. — С. 68—74.

4. Семененко В.П., Собонович Э.В., Тертичная Б.В. Метеориты Украины. — Киев: Наук. думка, 1987. — 220 с.
5. Семененко В.П., Тертичная Б.В., Клейманов А.Н. Скульптура поверхности частиц никелистого железа в хондритах // Метеоритика. — 1987. — **46**. — С. 73—80.
6. Юдин И.А., Коломенский В.Д. Минералогия метеоритов. — Свердловск, 1987. — 200 с.
7. Begemann F., Geiss J., Hess D.C. Radiation Age of a Meteorite from Cosmic-Ray-Produced He^3 and H^3 // Phys. Rev. — 1964. — **107**, iss. 2. — P. 540—542.
8. Bunch T.E., Fuchs L.H. A new mineral: breznite, Cr_3S_4 , and the Tucson meteorite // Amer. Mineral. — 1969. — **54**. — P. 1509—1518.
9. Okada A., Keil K., Taylor G.J. The Norton County enstatite achondrite: a brecciated, plutonic igneous rock // Meteoritics. — 1980. — **15**. — P. 345—346.
10. Okada A., Keil K., Taylor G. J., Newsom H. Igneous history of the aubrite parent asteroid — Evidence from the Norton County enstatite achondrite // Meteoritics. — 1988. — **23**. — P. 59—74.
11. Watters T.R., Prinz M. Aubrites: their origin and relationship to enstatite chondrites // Proc. of the 10th Lunar and Planet. Sci. conf. (Houston, Texas March 19—23). — 1979. — V. 1. — P. 1073—1093.

Надійшла 22.03.2010

V.P. Semenenko, T.M. Gorovenko, K.O. Shkurenko, V.M. Slyvinsky

THE NORTON COUNTY ACHONDRITE: SURFACE SCULPTURE AND CHEMICAL COMPOSITION OF MINERAL GRAINS

The results of scanning electron microscopic and energy-dispersive spectrometric studies of surface sculpture and chemical composition of mineral grains from the Norton County enstatite achondrite are given. Breznite, products of alabandine's weathering and cavities of growth inside of enstatite crystal are first discovered in achondrite. The last feature indicates to nonequilibrium crystallization of the enstatite, probably, from an impact melt. The peculiarities of the shock metamorphism sculpture on the surface of mineral grains testifies to an additional shock, but less intensive than the previous one, in the cosmic history of the Norton County achondrite parent body.

В.П. Семененко, Т.М. Горовенко, К.О. Шкуренко, В.М. Сливинский

АХОНДРИТ NORTON COUNTY: СКУЛЬПТУРА ПОВЕРХНОСТИ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МИНЕРАЛЬНЫХ ЗЕРЕН

Приведены результаты растровых электронно-микроскопических и энергодисперсионных спектрометрических исследований скульптуры поверхности и химического состава минеральных зерен из энстатитового ахондрита Norton County. Впервые в ахондрите найдены бржезинит, продукты выветривания алабандина, а также диагностированы полости роста в кристалле энстатита, которые указывают на его неравновесную кристаллизацию, наиболее вероятно, из ударного расплава. Характер распространения скульптур ударного метаморфизма на поверхности минеральных зерен свидетельствует о дополнительном ударе, но значительно меньшей интенсивности, чем предыдущий, в космической истории материнского тела ахондрита Norton County.

МОРФОЛОГІЯ АГРЕГАТНИХ ВИДІЛЕНЬ ІЛЬМЕНІТУ З КІМБЕРЛІТІВ ТРУБКИ ПІВДЕННА (ПРИАЗОВ'Я)

Наведено характеристику морфології агрегатних зерен ільменіту та його хімічного складу з кімберлітів трубки Південна в Приазов'ї. Зафіксовано етапи структурно-морфологічної перебудови монокристалічних зерен ільменіту в різні агрегати внаслідок імовірного процесу рекристалізації: від розпаду первинного зерна на дрібні субзерна ксеноморфної форми до перекристалізації їх в овальні, округлі та поліедричні субзерна. Виявлено близький хімічний склад усіх виділених морфологічних підтипів агрегатів ільменіту. Встановлено, що для субзерен агрегатів характерні збагачені магнієм внутрішні частини, манганом — зовнішні, відповідно, вони майже не містять мангану в ядрах, магнію — в периферійних зонах.

Ільменіти (пікроільменіт, манганоільменіт, ільменіт) належать до найпоширеніших мінералів кімберлітів і ксенолітів ультраосновних порід у них [1, 4, 6, 7, 12, 13]. Ільменіти мають специфічну морфологію і досить неспостійний хімічний склад — переважно це твердий розчин у різному співвідношенні ільменітового, гейкелітового, пірофанітового і гематитового компонентів з відносно незначними домішками Cr_2O_3 і Al_2O_3 . Багато питань генезису ільменіту з кімберлітів уже вирішено, однак, наприклад, його ксеногенність у цих породах не така очевидна, як для піропу і хромшпінеліду. Зовнішня і внутрішня морфологія ільменіту також ще слабовивчена. Тим не менше вже встановлені морфологічні й хімічні особливості зерен ільменіту з кімберлітів дають змогу використовувати його як індикатор цих порід.

Морфологія виділень ільменіту з кімберлітів. За спостереженнями багатьох дослідників, кристали цього мінералу з кімберлітів не мають огранення. Зрідка багатогранники ільменіту трапляються лише серед його мікрокристалів розміром менше 0,2 мм [3, 4]. Його зерна, розмірами від часток міліметра до 15 см, як правило, овальні, серед них за характером поверхні можна виділити два морфологічні типи: зерна з мікропірамідальним рельєфом (поєднання численних дрібних пірамідок різної морфології) і зерна з шорсткою поверхнею. Дуже часто зерна ільменіту в кімберлітах є полікристалічними, тобто мають агрегатну будову. Спостерігають також зерна з переходом від монокристалічної до агрегатної частини. Вважають [1, 2, 4], що агрегатний пікроільменіт має рекристалізаційну природу (рекристалізація деформованих

монокристалічних зерен за високих температур в умовах довготривалого перебування ільменіту в мантії). Чинники рекристалізації можуть бути різними [5, 8].

Агрегатні зерна ільменіту з кімберлітів. Ільменіт переважає у складі важких фракцій з кімберлітових тіл Приазов'я (трубки Надія, Південна, Новоласпинська) [11, 14]. Особливо багаті на ільменіт кімберліти трубки Південна, який став об'єктом наших морфологічних досліджень. Серед ільменіту з кімберлітів цієї трубки розрізняють декілька морфологічних типів зерен [14]: овальні виділення (жовна) розмірами 5—10 мм (рівномірно- і нерівномірно-зернисті агрегати), монокристалічні утворення розмірами до 1—3 мм, уламки зерен. Автори статті [11] стверджують, що серед зерен ільменіту з кімберлітів цієї трубки переважають неправильно-овальні, рідше сплюснені утворення (жовна). Їх розмір досягає 3 см у діаметрі. За внутрішньою будовою виділено два типи зерен: монокристалічні (складають приблизно третину всієї кількості) і агрегатні (так звані гранульовані) з їх поділом на два підтипи (зерна з чіткою розмежованістю між складовими зональними гранулами і зерна без видимих ознак меж між гранулами та їх зональності). Частіше в центральних частинах зерен містяться великі гранули овальної форми, тоді як у периферійних — дрібні гранули у великій кількості. Зональність багатьох зерен ільменіту з кімберлітів трубки Південна спостерігали також автори статті [14]: як характерна ознака вона видима в полірованих зрізах у відбитому світлі під бінокляром, а також під час сканування у режимі речовинного контрасту під електронним мікроскопом. Зональність таких зерен зумовлена різним хімічним складом їх внутрішніх і зовнішніх частин.

Детальне вивчення морфології зерен ільменіту із кімберлітів трубки Південна дало нам змогу підтвердити висновки публікацій [9, 11, 14] щодо розподілу цих зерен за основними морфологічними типами (моно- і полікристалічними утвореннями). Монокристалічні зерна мають неправильно-овально-кутасту чи овальну зовнішню форму, нерідко вони розміщуються в облямівці (рис. 1). Товщина облямівки різна, інколи досягає 1/4 частини діаметра зерна. Поверхня зерна під облямівкою відносно гладка чи з тонким шорстким рельєфом. Такий тип зерен рідкісний. Інші монокристалічні зерна з шорсткою поверхнею також мають неправильно-овально-кутасту форму і корозійний рельєф поверхні. Трапляються дуже рідко, як і овальні зерна, в яких можна бачити перехід від моно- до полікристалічної частини (рис. 2). Агрегатні зерна є найпоширенішими, їхня зовнішня форма овальна і овально-кутаста, іноді округла. За морфологією субзерен серед агрегатів можна виділити декілька морфологічних підтипів:

а) підтип 1 — агрегати, що складені із багатьох різних за розмірами і формою субзерен (рис. 3), переважають ксеноморфні субзерна;

б) підтип 2 — агрегати, що складені численними різними за розмірами неправильно-овальними (рідше округлими), часто сплюсненими субзернами (рис. 4);

в) підтип 3 — агрегати, що складені двома-трьома (підтип 3а, рис. 5) чи трохи більшою кількістю (підтип 3б, рис. 6) майже однакових чи різновеликих неправильно-овальних субзерен; поверхня цих утворень гладенька, межі між ними виразні;

г) підтип 4 — агрегати, в яких поєднуються поліедричні і неправильно-округлі чи овальні субзерна, часто поліедри переважають і мають майже однаковий розмір (рис. 7). Ребра і грані поліедрів також можуть бути дещо округлими.

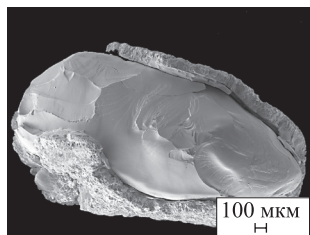


Рис. 1. Овальне монокристалльне зерно ільменіту в облімівці

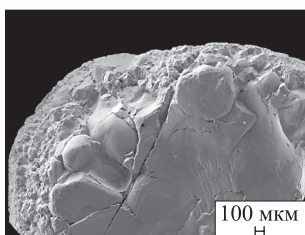


Рис. 2. Овальне зерно ільменіту з переходом від монокристалльної до полікристалічної частини

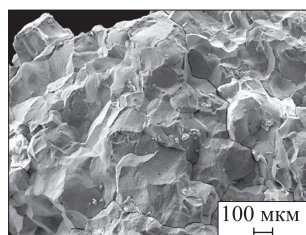


Рис. 3. Агрегат ільменіту, складений переважно із ксеноморфних дрібних субзерен

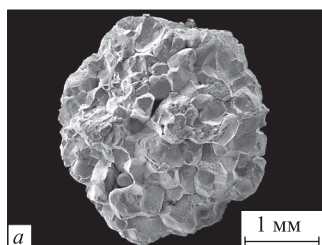


Рис. 4. Округлий агрегат ільменіту (а), складений переважно овальними, часто сплюсненими дрібними субзернами та рідкісними поліедрами; б, в — деталізація структури і форми субзерен

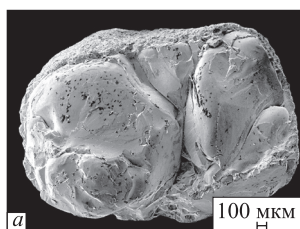
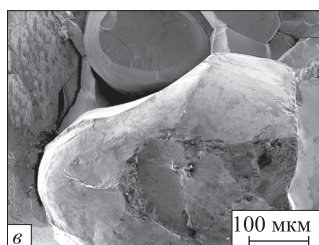
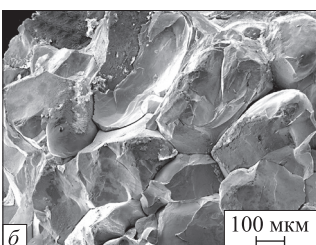


Рис. 5. Овальний агрегат ільменіту в тонкій облімівці: а — основний об'єм агрегату складають два овальні субзерна; б — деталізація поверхні субзерен, видно їх шкаралупчасту будову

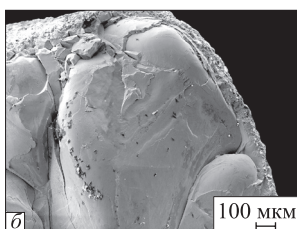


Рис. 6. Овальний агрегат ільменіту в тонкій облімівці: а — великі неправильно-овальні субзерна агрегату; б — деталізація поверхні субзерен

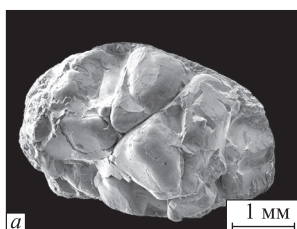
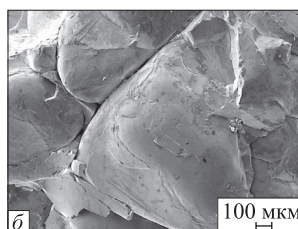


Рис. 6. Овальний агрегат ільменіту в тонкій облімівці: а — великі неправильно-овальні субзерна агрегату; б — деталізація поверхні субзерен



Внутрішня будова агрегатних виділень ільменіту. Як зазначено вище, автори робіт [11, 14] спостерігали зональну будову субзерен в агрегатах ільменіту — видиму і встановлену за різним хімічним складом внутрішніх і зовнішніх частин зерен. Зафіксовано значне збагачення зовнішніх частин субзерен ільменіту манганом і збіднення магнієм. За даними [13], слід розрізняти первинний ільменіт — пікроільменіт і вторинний ільменіт з манганом. Утворення останнього пройшло після рекристалізації зерен пікроільменіту.

У полірованих зрізах вивчених агрегатів і окремих зерен ільменіту з кімберлітів трубки Південна їх видиму зональність ми не спостерігали, однак її

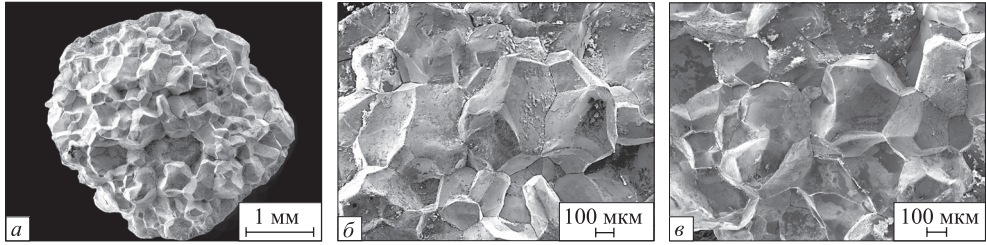
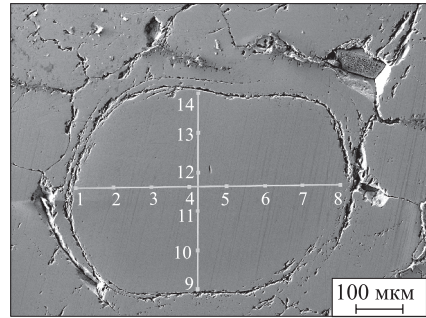


Рис. 7. Округлий агрегат ільменіту, складений переважно із поледричних дрібних субзерен: *a* — загальний вигляд; *б, в* — деталізація структури і форми субзерен агрегату

Рис. 8. Овальне субзерно в агрегаті ільменіту, для якого вивчено хімічний склад по профілях. Полірований аншлиф агрегату



виявлено в цих зразках за розподілом магнію і мангану (рис. 8, табл. 1, 2). За хімічним складом виділені нами підтипи агрегатів ільменіту не розрізняються, їхнім субзернам властива вище означена зональність розподілу магнію і мангану. Помітно також зменшення вмісту титану і збільшення вмісту заліза у зовнішніх частинах субзерен.

Обговорення. Характерна морфологічна особливість зерен ільменіту з кімберлітів трубки Південна — їх агрегатна будова. Великі овальні зерна іль-

Таблиця 1. Хімічний склад овального субзерна ільменіту вздовж двох профілей на полірованому зрізі (див. рис. 8), %

Місце і номер аналізу	MgO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO *
1	1,97	46,6	3,81	3,72	43,9
2	9,36	49,3	3,64	0,10	37,6
3	9,43	49,3	3,57	0,10	37,6
4	9,12	49,6	3,68	0,10	37,5
5	9,02	50,0	4,18	0,10	36,7
6	9,14	49,7	3,26	0,10	37,8
7	9,29	49,8	3,41	0,10	37,4
8	1,93	47,5	3,36	3,61	43,6
9	0,10	46,7	3,59	4,41	45,2
10	8,72	50,0	3,88	0,10	37,3
11	9,16	49,6	3,84	0,10	37,3
12	9,18	49,6	3,92	0,10	37,2
13	9,19	49,2	3,81	0,10	37,7
14	3,21	47,9	3,58	3,51	41,8

* Вміст загального заліза перераховано на вміст FeO. Аналізи виконано в ІГМР ім. М.П. Семеновка НАН України на сканувальному електронному мікроскопі JSM-6700F з енергодисперсійною системою для мікроаналізу JED-2300 (JEOL, Японія).

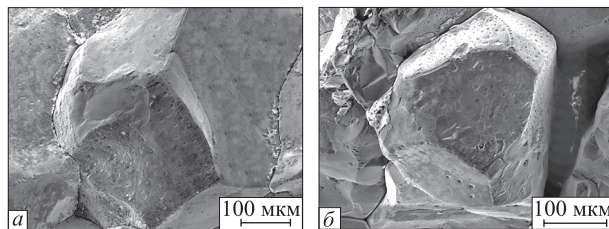


Рис. 9. Поліедри Коксетера різної досконалості в агрегатах ільменіту:

a — недосконалий поліедр; *б* — майже досконалий поліедр, за формою нагадує пентагон-додекаедричний кристал

меніту переважно є полікристалічними утвореннями. Часто агрегати мають нерівномірнозернисту будову, тобто розмір їх складових частин різний. Така морфологія є типовою для ільменіту з кімберлітів багатьох провінцій світу. Вище згадувалось, що найбільш аргументоване пояснення природи агрегатного ільменіту — це рекристалізація деформованих монокристалічних зерен в умовах високої температури. Пікроільменіт відносять до найбільш деформованих мінералів із усіх глибинних мінералів кімберлітів.

Явище рекристалізації — це розпад кристала на субзерна. Вона виникає під впливом температури, механічної деформації і зі зняттям напруження [5, 8]. У перших випадках явище відбувається з поглинанням енергії, в останньому — зі звільненням енергії, коли знімається внутрішнє напруження кристалічної ґратки мінералу. Внаслідок розвитку міжзернових меж збільшується поверхнева енергія агрегату, але при цьому суттєво зменшується його внутрішнє об'ємне напруження. З часом субзерна намагаються набути однакового розміру і форми ізометричного поліедра (тобто рівноважної плоскогранної форми), число псевдограней на них зменшується і наближається до 14 (ідеальний поліедр Коксетера має 13,56 граней, 23,13 вершин і 34,69 ребер [5]). Найстійкіша форма псевдограней — п'ятикутна. Таким чином досягаються мінімуми питомої площі міжзернових поверхонь і поверхневої енергії для кожного субзерна. Поліедри Коксетера мають геометричну подібність до пентагон-додекаедрів і кубооктаедрів. Однак кристалічна ґратка такого поліедра орієнтована відносно його псевдограней довільно, тобто псевдограні не належать до граней простих форм, властивих багатогранникам мінералу. За даними [10], рекристалізація пікроільменіту вже помітна після 5 год нагрівання його зерен при 600 °С. Очевидно, що за довготривалого перебування ільменіту в мантійних умовах, він міг зазнавати впливу вищих температур.

Таблиця 2. Хімічний склад окремих субзерен ільменіту з різних агрегатів (у полірованих зрізах), %

Підтип агрегатів	MgO		TiO ₂		Cr ₂ O ₃		MnO		FeO *	
	Центр зерна	Край зерна	Центр зерна	Край зерна	Центр зерна	Край зерна	Центр зерна	Край зерна	Центр зерна	Край зерна
2	6,60	0,1	49,3	48,5	2,43	2,16	1,17	5,24	40,5	44,0
3а	9,59	1,26	52,1	49,5	0,32	0,38	0,09	6,26	37,9	42,6
3б	9,44	0,1	49,0	47,7	1,96	1,90	0,1	4,50	39,5	45,8
4	9,14	1,97	50,0	46,6	4,16	3,81	0,1	3,72	36,6	43,9
Окреме зерно **	7,52	0,1	49,0	48,2	2,08	1,63	0,1	5,77	41,3	44,3

* Вміст загального заліза перераховано на вміст FeO. ** Одиначне овально-кутасте монокристалічне зерно; найімовірніше, воно належало агрегату.

На вивчених агрегатах ільменіту з кімберлітів трубки Південна ми спостерігаємо різні етапи морфологічно-структурної перебудови зерен (див. рис. 2—7). Нагрівання деформованих монокристалних зерен ільменіту привело до їх розпаду на субзерна — відбулась заміна великих дефектних зерен агрегатами із малодефектних зерен. Отже, кожне велике зерно ільменіту досягло рівноважної форми. Помітною є тенденція набування субзернами ізометричної плоскогранної форми, тобто досягнення найвищого мінімуму поверхневої енергії. Тому серед агрегатних зерен ми спостерігаємо перехідний ряд від ксеноморфних субзерен до комбінації овальних і округлих субзерен (у тім числі до агрегатів, складених двома-трьома великими овальними субзернами — збільшення розміру цих зерен унаслідок розчинення дрібніших зерен) та поліедричних утворень. При цьому виникали так звані кристали Коксетера — різні за досконалістю “багатогранники” (рис. 9) як результат досягнення ними мінімальної поверхневої енергії для кожного індивіду. Хоч субзерна намагаються набути ідеальної ізометричної форми, все ж цьому заважає анізотропія кристалічної структури ільменіту (тригональна симетрія), тому часто вони мають сплющений вигляд. За такого процесу досягається мінімум питомої площі міжзернових поверхонь, тобто мінімум міжзернової енергії. Отже, поліедричні, овальні та округлі форми субзерен в агрегатах ільменіту є компромісом рівноваги розподілу міжзернової енергії, анізотропії кристалічної ґратки мінералу і поверхневої енергії кожного субіндивіда. Така еволюція форми зерен ільменіту може бути якісним показником для оцінки параметрів і тривалості температурного впливу, що зазнав мінерал.

Щодо особливостей внутрішньої будови виділень ільменіту з кімберлітів трубки Південна, то збагачення манганом зовнішніх зон зерен пікроільменіту з кімберлітів відзначено багатьма дослідниками (див. огляд публікацій про мангановий ільменіт у статті [6]). Наприклад, дуже подібна до нашої ситуації картина розподілу Mg і Mn спостерігалась у зернах ільменіту із кімберлітів трубки Прем'єр (Південна Африка) — поступовий перехід від багатих на MgO ядер до збагачених MnO зовнішніх зон (до 9 % MnO) [15]. Вважається, що це є результатом реакційної взаємодії зерен ільменіту із збагаченою карбонатом основною масою на пізній стадії еволюції кімберлітів або такий ільменіт належить до післямагматичних утворень, пов'язаних з процесами пізнього метасоматозу. Разом з тим широкий розвиток морфологічної перебудови під час рекристалізації зерен ільменіту може приводити до інтенсивного дифузійного процесу — до очищення зерен ільменіту від нестехіометричних домішок і, можливо, до міграції основних мінералоутворювальних елементів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Афанасьев В.П., Зинчук Н.Н., Похиленко Н.П. Морфология и морфогенез индикаторных минералов кимберлитов. — Новосибирск: Наука. — 2001. — 276 с.
2. Афанасьев В.П., Харьков А.Д. Об агрегатном пикроильмените из кимберлитов // Геология и геофизика. — 1980. — № 4. — С. 37—46.
3. Благулькина В.А., Губанов В.А., Уманец В.Н., Футергендлер С.И. Микрорекристаллы ильменита из кимберлитов Лучаканского района // Минералы и парагенезисы минералов эндогенных месторождений. — Л.: Наука, 1975. — С. 11—18.
4. Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Сошкина Л.Т. Ильменит из кимберлитов. — М.: Изд-во МГУ, 1984. — 240 с.
5. Жабин А.Г. Онтогенез минералов. — М.: Наука, 1979. — 276 с.
6. Каминский Ф.В., Белоусова Е.А. Манганоильменит как минерал-спутник алмаза в кимберлитах // Геология и геофизика. — 2009. — 50, № 12. — С. 1560—1570.
7. Костровицкий С.И. Минералогия и геохимия кимберлитов Западной Якутии: Автореф. дис. ... д-ра геол.-минерал. наук. — Иркутск, 2009. — 43 с.

8. Остапенко Г.Т. Рекристаллизация минералов в условиях стресса // Геохимия. — 1968. — № 2. — С. 234—237.
9. Панов Ю.Б. Типохимизм минералов-спутников алмаза из кимберлитов Приазовья: Автореф. дис. ... канд. геол. наук. — Киев, 2001. — 19 с.
10. Сергеева В.Е. Электронно-микроскопическое изучение микроморфологии пикроильменита из кимберлитовых трубок Якутии // Вестн. МГУ. Геология. — 1970. — № 3. — С. 53—59.
11. Смирнов Г.И., Чашка А.И., Тарасюк О.Н. и др. Ильменит из кимберлитов Приазовья // Минерал. журн. — 1993. — 15, № 3. — С. 33—41.
12. Тарских О.В. Типоморфизм гранатов и пикроильменитов из кимберлитов различной продуктивности (на примере Якутской кимберлитовой провинции): Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. — Новосибирск, 2009. — 18 с.
13. Харькив А.Д., Квасниця В.Н., Сафронов А.Ф., Зинчук Н.Н. Типоморфизм алмаза и его минералов-спутников из кимберлитов. — К.: Наук. думка, 1989. — 184 с.
14. Цымбал С.Н., Татаринцев В.И., Князьков А.П. Минералы глубинных парагенезисов из кимберлитов трубки Южная (Восточное Приазовье) // Минерал. журн. — 1996. — 18, № 5. — С. 18—45.
15. Wyatt B.A. Manganoan ilmenite from the Premier kimberlite // Kimberlite Sympos. II, Extended Abstr. — Cambridge, 1979. — P. 279—284.

Надійшла 01.06.2010

V.M. Kvasnytsya, Yu.O. Lytvynenko, O.A. Vyshnevskiy, O.I. Chashka

MORPHOLOGY OF AGGREGATE ILMENITE FROM “PIVDENNA” KIMBERLITE PIPE (EASTERN PERI-AZOVIAN AREA)

Morphology and chemical composition of ilmenite aggregate grains from “Pivdenna” kimberlite pipe (Eastern Peri-Azovian area) are described. The stages of structural-morphological transformation from monocrystals to aggregates (desintegration of primary grain into small xenomorphic subgrains with their further transformation to rounded, semirounded and finally polyhedron-subgrains), due to possible recrystallization process, are shown. Chemical composition of all morphological types of ilmenite aggregates is similar. The subgrains have enriched in Mg inner and in Mn outer parts, accordingly, they contain minimum of Mn in the cores and Mg in the external zones.

V.N. Kvasnytsya, Yu.A. Lytvynenko, A.A. Vyshnevskiy, A.I. Chashka

МОРФОЛОГИЯ АГРЕГАТНЫХ ВЫДЕЛЕНИЙ ИЛЬМЕНИТА ИЗ КИМБЕРЛИТОВ ТРУБКИ ЮЖНАЯ (ПРИАЗОВЬЕ)

Приведена характеристика морфологии агрегатных зерен ильменита и их химического состава из кимберлитов трубки Южная в Приазовье. Зафиксированы этапы структурно-морфологической перестройки монокристалльных зерен ильменита в разные агрегаты вследствие вероятного процесса рекристаллизации: от распада первичного зерна на мелкие субзерна ксеноморфной формы до перекристаллизации их в овальные, округлые и полиэдрические субзерна. Установлен близкий химический состав всех выделенных морфологических подтипов агрегатов. Для субзерен агрегатов характерны обогащенные магнием внутренние и марганцем внешние части, соответственно, они почти не содержат марганца в ядрах и магния — во внешних зонах.

ФОРМУВАННЯ ТА ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНИХ ЗАЛІЗОКСИДНИХ МІНЕРАЛІВ У СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА ТА ВУГЛЕЦЮ

Досліджено процеси формування ультрадисперсних залізооксидних мінералів на поверхні заліза за вільного надходження в систему кисню повітря. Простежено фазові перетворення структур Fe^{2+} – Fe^{3+} -шаруватих подвійних гідроксидів залежно від наявності у дисперсійному середовищі катіонів Fe^{2+} або Fe^{3+} та надходження окисника. Показано, що варіювання фізико-хімічними умовами процесу фазоутворення в системах на основі заліза та вуглецю дає змогу цілеспрямовано формувати ультрадисперсні залізооксидні мінерали різних кристалографічних модифікацій та ступеня окиснення.

На сьогодні розвиток новітніх технологій зумовив потребу в ультрадисперсних матеріалах на основі мінералів природного або штучного походження. Насамперед мова йде про структури, які належать до класу оксидів і містять у своєму складі катіони заліза, тобто оксигідроксиди (моногідрати) та оксиди заліза. Суттєва відмінність у фізико-хімічних і колоїдно-хімічних властивостях залізооксидних мінералів різних кристалографічних модифікацій та ступеня окиснення дає змогу конкретизувати вимоги до мінеральної сировини і виділяти серед оксигідроксидів заліза окремі фази гетиту α - $FeOOH$, акаганейту β - $FeOOH$, лепідокрокіту γ - $FeOOH$ або фероксигіту \square - $FeOOH$ (парамагнітного) і δ' - $FeOOH$ (немагнітного), а серед оксидів — фази гематиту α - Fe_2O_3 , магеміту γ - Fe_2O_3 або магнетиту $FeFe_2O_4$ [1]. Значну увагу звертають також на первинні (зародкові) залізо-кисневі фази феригідриту $5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$ та Fe^{2+} – Fe^{3+} -шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ; Green Rust), які внаслідок великої сорбційної та каталітичної активності здатні взаємодіяти з компонентами дисперсійного середовища і фазових перетворень в ультрадисперсні оксиди заліза та ферити відповідних металів [2].

Нано- та мікророзмірні часточки оксидів і оксигідроксидів заліза використовують для створення багатьох функціональних матеріалів технічного [3] та медико-біологічного призначення [4], а саме носіїв магнітного запису [5], магнітокерованих датчиків [6], каталізаторів [7], сенсорів [8], пігментів [9], сорбентів [10], композитів і композиційних матеріалів різного складу та призначення (див., наприклад: [11]). Увага дослідників до магніточутливих та біосумісних залізооксидних мінералів з нанометровими розмірами часточок зумовлена можливістю керування їх рухом у біологічних середовищах за допомогою зовніш-

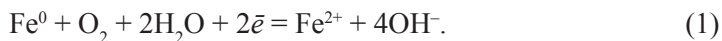
нього магнітного поля, що використовують для спрямованого транспортування лікарських препаратів до хворих клітин та органів [12], створення контрольованих локальних гіпертермічних зон [13], розробки засобів ранньої діагностики онкозахворювань [14] і таргетної терапії [15]; крім того, зазначені мінерали використовують як допоміжні речовини лікарських препаратів [16]. Таким чином, попит на ультрадисперсні мінеральні утворення підштовхує розробку сучасних методологій цілеспрямованого синтезу окремих модифікацій оксигідроксидів і оксидів заліза заданого розміру та властивостей.

У лабораторних умовах ультрадисперсні мінерали отримують за сумісного осадження солей Fe^{2+} та Fe^{3+} у слаболужному дисперсійному середовищі [17] або методом мікроемulsій [18—20] з подальшою термічною обробкою осаду, піролізом аерозолів [21], термічною деструкцією солей заліза [22], золь-гель синтезом [23], електрохімічним синтезом на поверхні залізних електродів, що розчиняються [24], або інертних електродів, які контактують із залізовмісними електролітами [25].

Альтернативним методом отримання індивідуальних ультрадисперсних залізооксидних мінералів і мінеральних сумішей є їх формування у системах на основі заліза та вуглецю, які контактують з водним дисперсійним середовищем в умовах контрольованого надходження окисника [26]. Головними чинниками, які впливають на процес утворення ультрадисперсних залізооксидних мінералів у подібних системах слід вважати хімічний склад та величину рН дисперсійного середовища, яка визначає наявність у системі гідратованих і гідролізованих комплексів заліза або реакційноздатних рентгеноаморфних гідроксидів заліза $Fe(OH)_2$ і $Fe(OH)_3$, швидкість окиснення Fe^{2+} в умовах аерації системи, наявність O_2 , CO_2 , N_2 , інертних газів, температуру тощо [27].

Мета цієї статті — аналіз колоїдно-хімічних механізмів зародження і фазових перетворень ультрадисперсних залізооксидних мінералів на поверхні залізного електрода, який контактує з водним дисперсійним середовищем під час вільного надходження в систему кисню повітря за стандартних умов (тиск 1 атм ($1 \cdot 10^5$ Па), температура 25 °С).

В основу процесу фазоутворення в системах на основі заліза та вуглецю покладено просторово розділену електрохімічну реакцію анодного розчинення залізної складової (металічного заліза або сталей) та деполаризації кисню на вуглецевій складовій (коксу, вуглецю) або катодних ділянках сталі (графіті, цементиті) без подачі потенціалу. В загальному вигляді цей процес описують рівнянням



Унаслідок перебігу такої реакції в систему поступово надходять катіони Fe^{2+} , гідроксил та кисень, які здатні взаємодіяти та брати участь у зародженні на поверхні та у приповерхневому шарі залізної складової нанорозмірних структур: спочатку гідроксиду заліза $Fe(OH)_2$, далі — Fe^{2+} — Fe^{3+} ШПГ (Green Rust). Структуру ШПГ складають шари гідроксидів заліза, які утворюють октаедри $Fe^{2+} Fe^{3+}(OH)_6$, а міжшаровий простір займають аніони, які компенсують заряд Fe^{3+} для досягнення структурою електронейтральності, і молекули води. Загальна хімічна формула ШПГ може бути записана як $[Fe^{2+}_{(1-x)} Fe^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \times [(x/nA \cdot (m/n)H_2O)]^x$ [28]. Залежно від координації аніонів у міжшаровому просторі Fe^{2+} — Fe^{3+} ШПГ можуть належати до першого або другого типу, що позначається на їх властивостях, у першу чергу здатності поступово змінювати співвідношення катіонів Fe^{2+} / Fe^{3+} у структурі GRI та сталому показнику, за будь-яких умов, у структурі GRII [29].

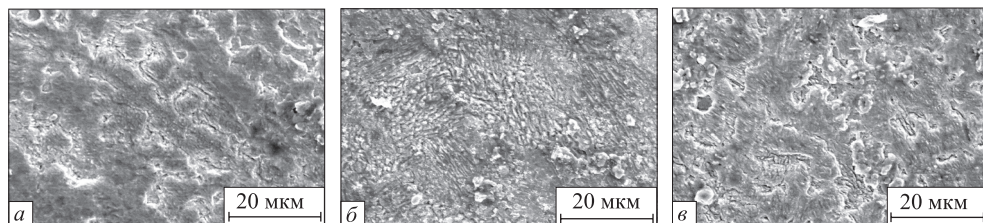


Рис. 1. Поверхня заліза в перші хвилини після контакту з водним дисперсійним середовищем: а — 1, б — 2, в — 5 хв

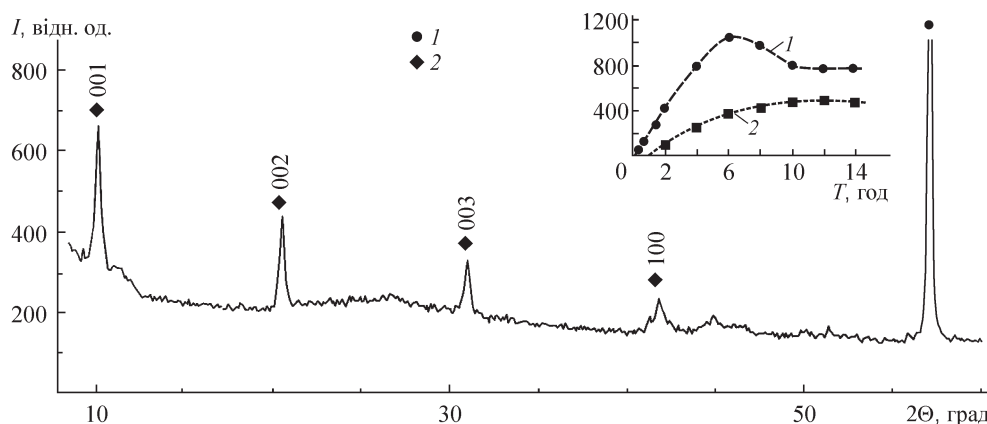


Рис. 2. Дифрактограма зразка гідроксисульфатного Green Rust: 1 — $\alpha\text{-Fe}^0$; 2 — $\text{GR}(\text{SO}_4^-)$; на додатковому графіку — кінетика інтенсивності відбиття площин $\text{GR}(\text{SO}_4^-)$: 1 — (001), 2 — (002)

Зародження структур на поверхні залізного електроду, яку попередньо активують 1М розчином сірчаної кислоти для видалення оксидного шару, починається вже протягом перших хвилин. На електронних мікрофотографіях поверхні заліза (рис. 1) видно, як у перші хвилини контакту з водним дисперсійним середовищем руйнується метал (відбувається його хімічне розчинення) і зароджуються первинні залізооксидні структури Green Rust.

Дослідження показало, що в умовах контакту поверхні заліза з дистильованою водою або розчинами, які містять катіони Fe^{2+} , протягом перших кількох годин утворюється структура гідроксисульфатного Green Rust II ($\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$, загальна формула якого, за даними [30], незмінна і відповідає $\text{Fe}_2^+\text{Fe}_3^+(\text{OH})_{12}\text{SO}_4 \times \sim 8\text{H}_2\text{O}$; просторова група тригональна — $P\bar{3}m1$; параметри елементарної комірки: $a = 0,5524_1$ нм; $c = 1,1011_3$ нм; $V = 0,29097$ нм³; $Z = 1/2$.

На рис. 2 подано дифрактограму структури $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ через 5 год після початку спостереження; на додатковому графіку показано кінетичні залежності інтенсивності найбільших характеристичних піків 1,090 і 0,548 нм (рефлекси (001) та (002) відповідно). Згідно з отриманими даними, протягом 5—6 год на поверхні заліза нарощуються фази Green Rust, а далі, ймовірно, починається процес її перетворення в структури оксигідроксидів заліза Fe^{3+} .

Розвиток гідроксисульфатного Green Rust ($\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$), згідно з літературними першоджерелами, може проходити кількома способами, зокрема, формуванням фази гетиту $\alpha\text{-FeOOH}$ [31] за умов окиснення структури Fe^{2+} — Fe^{3+} ШПГ киснем, розчиненим у дисперсійному середовищі, або за примусового постачання кисню до поверхні залізного електроду внаслідок його обертання

в умовах змінного контакту з повітрям і дисперсійним середовищем. Іншим типовим процесом перетворення структури Green Rust є формування фази лепідокрокиту γ -FeOOH [32]. Проте в обох випадках, згідно з [33], механізм фазового перетворення складається з двох стадій: розчинення фази Green Rust і вторинного осадження добре впорядкованих кристалів оксигідроксидів заліза.

Водночас перетворення структур $\text{Fe}^{2+}\text{—Fe}^{3+}$ ШПГ за окиснення близько 33 % Fe^{2+} у кристалічних ґратках може відбуватись з утворенням нанорозмірного магнетиту Fe_3O_4 , який, згідно з [34], доповнює або заміщує структурні елементи Green Rust. На думку авторів [34], подальше окиснення Fe^{2+} у структурі магнетиту та Green Rust теж приводить до їх руйнування та вторинного осадження добре окристалізованих голкоподібних часточок лепідокрокиту γ -FeOOH.

Як показали наші дослідження, дифузія кисню повітря до поверхні залізного електрода та у дисперсійне середовище сприяє окисненню катіонів Fe^{2+} у кристалічних ґратках з утворенням ультрадисперсного лепідокрокиту γ -FeOOH:



Подальший розвиток γ -FeOOH проходить за реакцією феритоутворення, перебіг якої забезпечується безперервним постачанням продуктів електрохімічного процесу до поверхні мінералу:

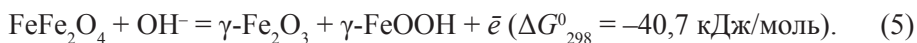


або безпосередньо



Отже, відповідно до значень термодинамічних функцій [35], перетворення структури $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ в оксигідроксиди заліза (Fe^{3+}) або магнетит може проходити за реакціями (2) — (4).

Разом з тим, як показали наші дослідження [36], інший оксид, який належить до морфологічного γ -ряду — магеміту γ - Fe_2O_3 , може утворюватись у цій системі лише під час руйнування структури магнетиту FeFe_2O_4 за наявності іонів гідроксилу. Продуктами такого процесу одночасно виступають дві фази: магеміту γ - Fe_2O_3 і лепідокрокиту γ -FeOOH:



Примусове постачання в систему окисника, наприклад кисню повітря, може спричинити окиснення магнетиту FeFe_2O_4 з утворенням фази лепідокрокиту γ -FeOOH:

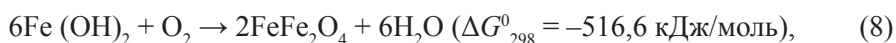


а надходження в слабколужну водну суспензію ультрадисперсних оксигідроксидів заліза катіонів Fe^{2+} може знову привести до утворення фази $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ ($\Delta G_{298}^0 = -9611,72 \text{ кДж}/\text{моль}$):



Таким чином, зміна режиму окиснення і надходження в систему йонів гідроксилу і Fe^{2+} , наприклад унаслідок електрохімічної окисно-відновної реакції на поверхні залізного (сталевого) електрода, дає змогу контролювати процес фазоутворення і отримувати на поверхні електрода окремі ультрадисперсні фази $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$, α -FeOOH, γ -FeOOH або FeFe_2O_4 .

Зауважимо, що в приелектродному просторі (на віддаленій від поверхні заліза відстані) внаслідок прямої взаємодії між продуктами електродних процесів можливі утворення гідроксиду Fe^{2+} [37] та його окиснення до магнетиту FeFe_2O_4 :



або до $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ під час окиснення $\text{Fe}(\text{OH})_2$ за наявності Fe^{2+} і SO_4^{2-} . Згідно з [38], таке перетворення носить топотактичний характер і відбувається внаслідок часткової перебудови кристалічних ґраток $\text{Fe}(\text{OH})_2$ без руйнування кристалічної комірки ($\Delta G_{298}^0 = -10592,82 \text{ кДж/моль}$):



Разом з тим структури $\text{Fe}^{2+}\text{—Fe}^{3+}$ ШПГ можуть утворюватись за участі так званих зелених комплексів, формування яких пов'язане з гідролізом катіонів Fe^{2+} і Fe^{3+} , які не увійшли до складу поверхневих структур і містяться у дисперсійному середовищі. Нами були розраховані термодинамічні функції [36] із зарядом комплексів від (+4) до (−2) за співвідношення $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$ у структурі комплексу 2 : 1 і від (+2) до (−1) за співвідношення $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1 : 1$, що показало ймовірність такого перебігу реакцій у широкому діапазоні значень рН.

Ультрадисперсні мінерали можуть утворюватись на поверхні заліза разом зі структурами інших кристалографічних модифікацій. Зокрема, важливу роль у зародженні первинних залізооксидних структур на поверхні відіграє окисник, який окиснює катіони Fe^{2+} і в розчинному стані бере участь у хімічних реакціях. Під час формування залізооксидних структур в умовах примусового постачання кисню до поверхні заліза катіони Fe^{2+} окиснюються дуже швидко і первинною структурою, яка ідентифікується на поверхні, є фаза феригідриту (рис. 3, б), до структури якої входять лише катіони Fe^{3+} . Її перетворення проходить за формування α -модифікації оксигідроксиду заліза — гетиту $\alpha\text{-FeOOH}$ (рис. 3, в), а далі — магнетиту FeFe_2O_4 . Водночас створення умов, за яких іонізація заліза з надходженням у систему катіонів Fe^{2+} та розрядження електронів у процесі катодної реакції суттєво уповільнюються (наприклад, за використання надчистого заліза $^{57}\text{Fe}^0$), приводить до формування виключно структури фероксигіту $\delta\text{-FeOOH}$ [39]. Надалі зародкові залізооксидні структури, як правило, розвиваються в межах відповідного морфологічного ряду. В загальному випадку надлишок окисника сприяє формуванню мінералів морфологічного α -ряду та структур конденсаційно-кристалізаційного типу. Нестача окисника, навпаки, зумовлює розвиток фаз γ -ряду та формування здебільшого структур коагуляційного типу.

Результати дослідження зразків, отриманих під час утворення ультрадисперсних структур на поверхні сталі показано на рис. 4. Під час формування структур протягом 1 доби в умовах обмеженого надходження в систему окисника і наявності катіонів Fe^{2+} (рис. 4, а) на дифрактограмі одночасно з рефlekсами $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ простежуються рефлекси фази гетиту $\alpha\text{-FeOOH}$. У таких умовах формуються фази лепідокрокіту $\gamma\text{-FeOOH}$ і магнетиту FeFe_2O_4 (рис. 4, б). За наявності в системі переважно катіонів Fe^{3+} протягом 2 год на поверхні заліза ідентифікується структура феригідриту з єдиним рефлексом (020) гетиту (рис. 4, в), що може вказувати на початок фазового перетворення в межах структурного α -ряду. Розвиток цих самих структур протягом 2 діб закінчується формуванням двох оксигідроксидів заліза — гетиту $\alpha\text{-FeOOH}$ і лепідокрокіту $\gamma\text{-FeOOH}$ (рис. 4, з). Після 3 діб перебігу процесу інтенсивність характеристичних піків гетиту $\alpha\text{-FeOOH}$ і лепідокрокіту $\gamma\text{-FeOOH}$ зростає, на дифрактограмі

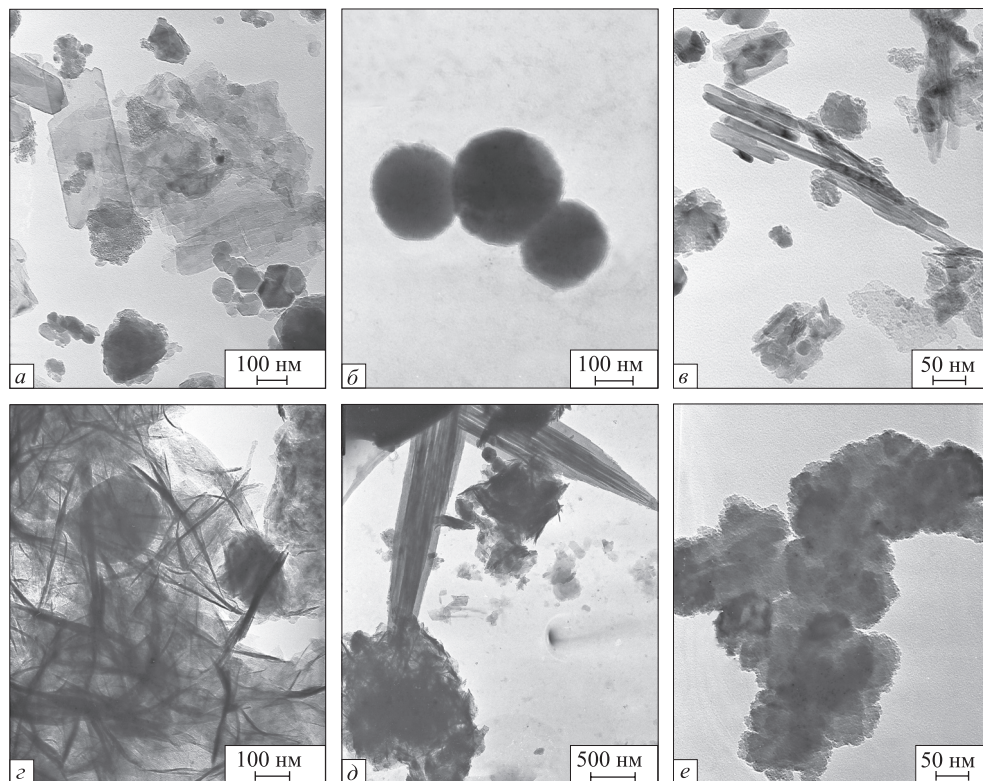


Рис. 3. Електронні мікрофотографії зразків ультрадисперсних залізооксидних мінералів: *a* — Fe^{2+} — Fe^{3+} ШПГ; *б* — феригідрит; *в* — Green Rust і гетит $\alpha\text{-FeOOH}$; *г, д* — лепідокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$ і магеміт $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; *е* — агрегат магеміту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

з'являються рефлекси, які відповідають структурі магнетиту FeFe_2O_4 (рис. 4, *д*). Фазовий склад поверхневих структур (лепідокрокіту $\gamma\text{-FeOOH}$ і магнетиту FeFe_2O_4), які сформувались у слабкокислому дисперсійному середовищі ($\text{pH} = 3$) за наявності катіонів Fe^{3+} , може свідчити про безперервність перебігу процесу нарощування та перетворення фаз у межах морфологічного γ -ряду (рис. 4, *е*).

Нами отримані зразки ультрадисперсних залізооксидних мінералів, що сформувались у системі сталевого електрода за зміни фізико-хімічних умов процесу фазоутворення: рис. 3, *a* — структура Fe^{2+} — Fe^{3+} ШПГ утворює пластинки розміром від 100 до 500 нм; рис. 3, *б* — глобули феригідриту діаметром до 400 нм сформувались на поверхні заліза в умовах примусового постачання кисню до поверхні електроду; рис. 3, *в* — часточки Fe^{2+} — Fe^{3+} ШПГ (Green Rust) і голки гетиту $\alpha\text{-FeOOH}$ конденсаційно-кристалізаційного типу; рис. 3, *г, д* — голчасті кристали лепідокрокіту $\gamma\text{-FeOOH}$ і сферичні часточки магеміту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; рис. 3, *е* — агрегат магеміту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ коагуляційного типу.

Підвищення температури проведення процесу структуроутворення прискорює окиснення заліза і значною мірою впливає на склад поверхневих зародкових структур і розмір їх часточок. Наприклад, при 10 °С на поверхні утворюється єдина фаза Fe^{2+} — Fe^{3+} ШПГ; у діапазоні значень 20—40 °С залежно від інтенсивності надходження окисника в системі можливе утворення як структур Green Rust, так і феригідриту. Підвищення температури від 50 до 90 °С веде до

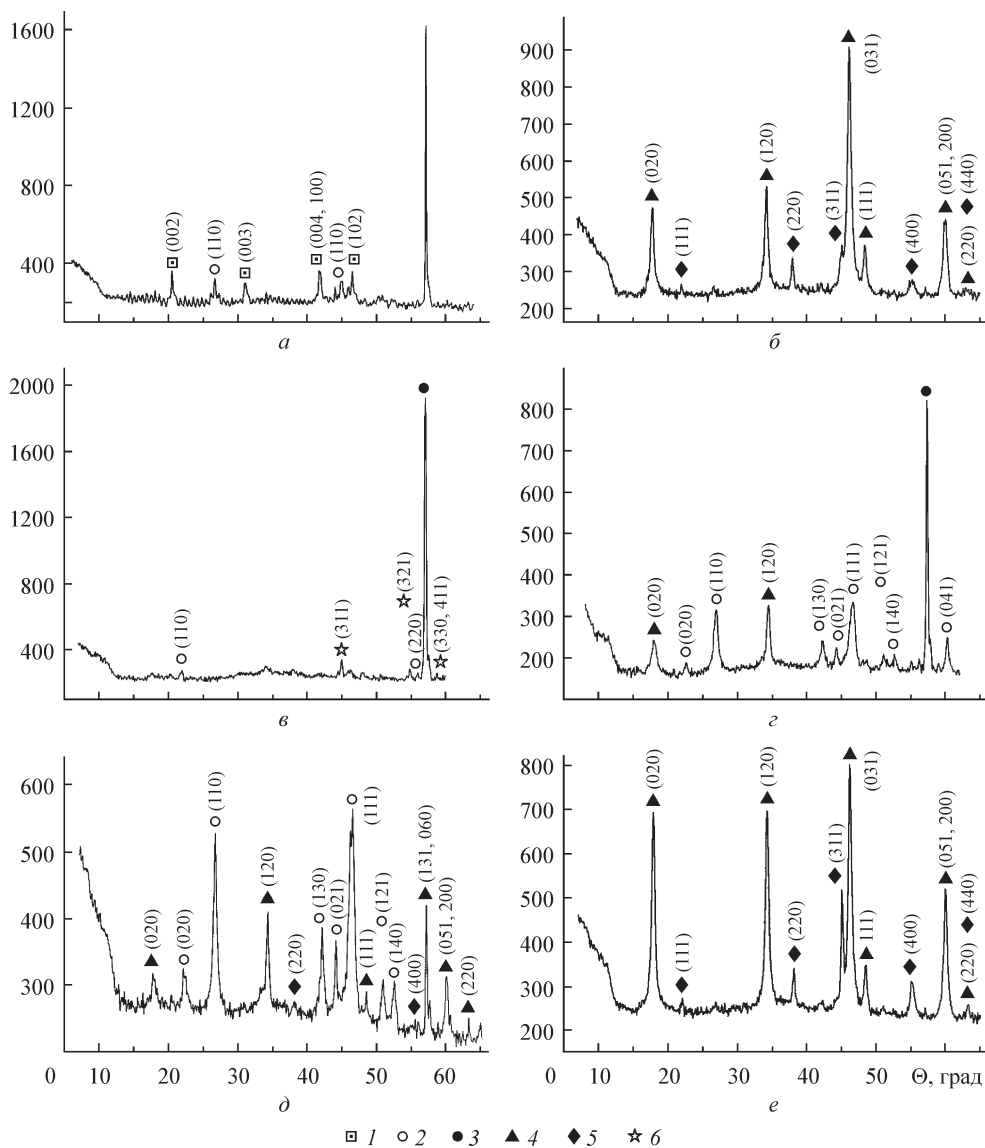


Рис. 4. Дифрактограми зразків поверхневих структур, отриманих в умовах контакту заліза з водним дисперсійним середовищем:

a — після 1 доби контакту поверхні заліза з розчином, який містить катіони Fe^{2+} ; *б* — після 3 діб формування за умов обмеженого окиснення; *в* — після 2 год формування за наявності катіонів Fe^{3+} ; *г* — те саме протягом 2 діб; *д* — те саме протягом 3 діб; *е* — те саме протягом 4 діб із слабкокислим дисперсійним середовищем ($\text{pH} = 3$) за наявності катіонів Fe^{3+} ; 1 — гідроксисульфатний $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$; 2 — гетит $\alpha\text{-FeOOH}$; 3 — металічне залізо Fe^0 ; 4 — лепідокрокіт $\gamma\text{-FeOOH}$; 5 — магнетит FeFe_2O_4 ; 6 — ферригідрит

формування поверхневих нанорозмірних структур магнетиту FeFe_2O_4 і русти-ту (в'юстити) FeO , які за наявності кисню перетворюються на оксигідроксиди заліза — гетит $\alpha\text{-FeOOH}$ або лепідокрокіт $\gamma\text{-FeOOH}$.

Таким чином, варіювання фізико-хімічними умовами перебігу процесу структуроутворення дає змогу цілеспрямовано формувати в системах на основі заліза та вуглецю ультрадисперсні залізооксидні мінерали та контролювати їх фазові перетворення в інші структури.

Висновки. На основі даних рентгенофазового аналізу *in situ* та електронної мікроскопії досліджено процес зародження ультрадисперсних залізооксидних мінералів та їх фазових перетворень у структури оксидів заліза. Головним чинником, що впливає на перебіг процесу фазоутворення, є режим окиснення. Зокрема, утворення зародкових структур Fe^{2+} — Fe^{3+} ШПГ (Green Rust) відбувається за наявності катіонів Fe^{2+} , а феригідриту — катіонів Fe^{3+} . Фазові перетворення зародкової поверхневої структури $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ переважно проходять у межах залізооксидного структурного γ -ряду з утворенням фаз лепідокрокиту $\gamma\text{-FeOOH}$, магеміту $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і магнетиту FeFe_2O_4 , а перетворення феригідриту — з утворенням фаз гетиту $\alpha\text{-FeOOH}$ та магнетиту FeFe_2O_4 . Зміна фізико-хімічних умов процесу фазоутворення, зокрема режиму окиснення, може зсувати хід зазначеного процесу в бік деструкції (окиснення) фаз оксидів з формуванням оксигідроксидів заліза, а введення в суспензію іонів Fe^{2+} і SO_4^{2-} сприяє вторинному формуванню Fe^{2+} — Fe^{3+} ШПГ — фази гідроксисульфатного $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$. Регулювання температури на вихідній стадії фазоутворення дає змогу отримати на поверхні нанорозмірні залізооксидні мінерали: Green Rust, феригідрит, магнетит FeFe_2O_4 або рустит FeO .

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Cornell R.M., Schwertmann U.* The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses: 2nd ed. — Weinheim, German: Wiley-VCH, 2003. — 703 p.
2. *Лавриненко Е.Н.* Роль катионов железа дисперсионной среды при образовании железокислородных структур в системах на основе железа и углерода // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. — 2008. — 6, спец. вып. 2. — С. 529—550.
3. *Практическое использование осадков, содержащих оксиды тяжелых металлов / В.М. Макаров, Е.А. Индейкин, А.П. Юсова и др.* // Химия и технол. воды. — 1984. — 6, № 1. — С. 35—37.
4. *Structural and morphological investigation of magnetic nanoparticles based on iron oxides for biomedical applications / P.S. Haddad, T.M. Martins, L. D'Souza-Li et al.* // Mat. Sci. and Eng. — 2008. — С. 28. — Р. 489—494.
5. *Кислицын В.К., Нефедченков В.М., Руденко М.И.* Получение порошков для носителей магнитной записи. — Л.: Химия, 1976. — 112 с.
6. *Селвуд П.* Магнетохимия. — М.: Изд-во иностр. лит., 1949. — 283 с.
7. *Каталитическая активность наноразмерных феррошпинелей кобальта и меди / Г.А. Долинский, Е.Н. Лавриненко, И.Н. Тодор и др.* // Наностр. материаловедение. — 2010. — № 1. — С. 59—68.
8. *Characterization of Biophysical and Metabolic Properties of Cells Labeled with Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles and Transfection Agent for Cellular MR Imaging / A.S. Arbab, L.A. Bashaw, B.R. Miller et al.* // Radiology. — 2003. — 229. — N 3. — Р. 838—846.
9. *Железооксидные пигменты из отходов гальванических производств / В.М. Макаров, Г.В. Якунина, Г.М. Гайдученя, И.Л. Гершликович* // Лакокрас. материалы и их применение. — 1988. — № 1. — С. 69—70.
10. *Khare N., Eggleston C.M., Lovelace D.M.* Sorption and direct electrochemistry of mitochondrial cytochrome C on hematite surfaces // Clays and Clay Minerals. — 2005. — 53, N 6. — Р. 564—571.
11. *Андреева А.Ф., Касумов А.М., Гавриленко В.В.* Свойства наноструктуры $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ при работе на переменном токе / Наноструктур. материаловедение. — 2010. — № 1. — С. 9—15.
12. *Розробка та властивості магніточутливих нанокompatитів для спрямованого транспорту лікарських засобів / А.Л. Петрановська, О.М. Федоренко, П.П. Горбик та ін.* // Наносистеми, наноматериали, нанотехнології. — 2005. — 3, вип. 3. — С. 812—823.
13. *Magnetic hyperthermia with Fe_3O_4 nanoparticles: the influence of particle size on energy absorption / G.F. Goya, E.Lima, Jr., A.D. Arelaro et al.* // IEEE transactions on magnetics. — 2008. — 44, N 11. — Р. 4444—4447.

14. *Yezhelyev M., Yacoub R., O'Regan R.* Inorganic nanoparticles for predictive oncology of breast cancer // *Nanomedicine (Lond.)* — 2009. — **1**. — P. 83—103.
15. *Targeted* magnetic iron oxide nanoparticles for tumor imaging and therapy / X.H. Peng, X. Qian, H. Mao et al. // *Int. J. Nanomedicine*. — 2008. — **3**(3). — P. 311—321.
16. *Технологія* и стандартизация лекарств / Под ред. акад. НАН Украины В.П. Георгиевского и проф. Ф. А. Конева. — Харьков: ООО “РИПЕГ”, 1996. — 784 с.
17. *Schwertmann U., Cornell R.M.* The iron oxides in the laboratory, Preparation and characterization. — 2nd ed. — Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2000. — 186 p.
18. *Preparation* of magnetic polymeric particles via inverse microemulsion polymerization process / Y. Deng, L. Wang, W. Yang et al. // *J. Magn. Mater.* — 2003. — **257**(1). — P. 69—78.
19. *Synthesis* and characterization of silica-coated iron oxide nanoparticles in microemulsion: the effect of non-ionic surfactants / S. Santra, R. Tapscott, N. Theodoropoulou et al. // *Langmuir*. — 2001. — **17**. — P. 2900—2906.
20. *Оксиды* железа в нанокластерном состоянии. Методы синтеза, структура и свойства / И.П. Суздальев, Ю.В. Максимов, В.К. Имшенник и др. // *Рос. нанотехнологии*. — 2007. — **2**, № 5—6. — С. 73—84.
21. *Kodas T.T., Hampden-Smith M.* Aerosol processing of materials. — New York: Wiley-VCH, 1999. — 680 p.
22. *Synthesis* of Monodisperse Iron Oxide Nanocrystals by Thermal Decomposition of Iron Carboxylate Salts / W.W. Yu, J.C. Falkner, C.T. Yavuz, V.L. Colvin // *Chem. Commun.* — 2004. — P. 2306—2307.
23. *Nanostructured* energetic materials using sol-gel methodologies / T.M. Tillotson, A.E. Gash, R.L. Simpson et al. // *J. Non-Cryst. Solids*. — 2001. — **285**. — P. 335—338.
24. *Electrochemical* formation of a new Fe(II)-Fe(III) hydroxy-carbonate green rust: characterization and morphology / L. Legrand, M. Abdelmoula, A. Géhin et al. // *Electrochim. Acta*. — 2001. — **46**. — P. 1815—1822.
25. *Thin* layers of iron corrosion products electrochemically deposited on inert substrates: synthesis and behavior / S. Peulon, H. Antony, L. Legrand, A. Chausse // *Electrochim. Acta*. — 2004. — **49**. — P. 2891—2899.
26. *Лавриненко О.М.* Процеси утворення дисперсних фаз у системі гальваноконтактів залізо-вуглець (кокс) у водному середовищі: Автореф. дис. ... канд. хім. наук. 02.00.11 колоїдна хімія. — К.: ІБКХ ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, 2002. — 18 с.
27. *Лавриненко Е.Н.* Формирование нано- и микроразмерных железо-кислородных структур в системах $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$ и $\text{Fe}^0\text{-C-H}_2\text{O-O}_2$ // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. — 2007. — **5**, спец. вып. 1. — С. 141—159.
28. *Synthesis* of Fe(II-III) hydroxysulphate green rust by coprecipitation / A. Géhin, Ch. Ruby, M. Abdelmoula et al. // *Sol. St. Sci.* — 2002. — **4**, is. 1. — P. 61—66.
29. *Speciation* of iron; characterization and structure of green rusts and $\text{Fe}^{\text{II-III}}$ oxyhydrocarbonate fougérite / J.-M.R. Genin, M. Abdelmoula, Ch. Ruby, Ch. Upadhyay // *C.R. Geosci.* — 2006. — **338**. — P. 402—419.
30. *Structure* of the Fe(II—III) layered double hydroxysulphate green rust two from Rietveld analysis / L. Simon, M. François, Ph. Refait, G. Renaudin et al. // *Sol. St. Sci.* — 2003. — **5**, is. 2. — P. 327—334.
31. *Coprecipitation* thermodynamics of iron(II—III) hydroxysulphate green rust from Fe(II) and Fe(III) salts / Ph. Refait, A. Gehin, M. Abdelmoula, J.-M.R. Genin // *Cor. Sci.* — 2003. — **45**. — P. 659—676.
32. *Schwertmann U., Fechter H.* The formation of green rust and its transformation to lepidocrocite // *Clay Minerals*. — 1994. — **29**. — P. 87—92.
33. *Formation* of “ferric green rust” and/or ferrihydrite by fast oxidation of iron (II—III) hydroxychloride green rust / Ph. Refait, O. Benali, M. Abdelmoula, J.-M.R. Genin // *Cor. Sci.* — 2003. — **45** — P. 2435—2449.
34. *Structural* features in the formation of the green rust intermediate and $\gamma\text{-FeOOH}$ / R. Srinivasan, R. Lin, R.L. Spicer, B.H. Davis // *Col. and Surf. A: Physicochem. and Engin. As.* — 1996. — **113**, N 1. — P. 97—105.
35. *Каранетьянц М.Х., Каранетьянц М.Л.* Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. — М.: Химия, 1968. — 472 с.
36. *Влияние* температуры на развитие наноразмерных зародышевых железо-кислородных структур в системе $\text{Fe}^0\text{-H}_2\text{O-O}_2$ / Е.Н. Лавриненко, В.А. Прокопенко, Н.И. Лебовка, С.В. Мамуня // *Коллоид. журн.* — 2008. — **70**, № 3. — С. 1—8.

37. Olowe A.A., Genin J.-M.R. The mechanism of oxidation of ferrous hydroxide in sulphated aqueous media: Importance of the initial ratio of the reactants // Cor. Sci. — 1991. — **32**, is. 9. — P. 965—984.
38. Гипергенные окислы железа в геологических процессах / Ф.В. Чухров, Л.П. Ермилова, А.И. Горшков и др. — М.: Наука, 1975. — 207 с.
39. Кинетика образования железо-кислородных фаз в системе $^{57}\text{Fe}^0\text{—H}_2\text{O—O}_2$ / О.Н. Разумов, В.А. Прокопенко, Е.Н. Лавриненко и др. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. — 2007. — **5**, спец. вып. 1. — С. 217—228.

Надійшла 23.06.2010

О.М. Lavrynenko

THE FORMATION AND PHASE TRANSFORMATIONS OF THE ULTRADISPERSE IRON OXIDE MINERALS IN THE IRON — CARBON SYSTEMS

The formation of the ultradisperse iron oxide minerals on the iron surface under free supply of air oxygen into the system was studied. The phase transformations of $\text{Fe}^{2+}\text{—Fe}^{3+}$ layered double hydroxides depending on the presence of Fe^{2+} or Fe^{3+} cations and supply of the oxidant have been shown. The variation of physical-chemical conditions of the process of the phase formation in the iron — carbon systems permits forming purposefully the ultradisperse iron oxides minerals of different crystallographic modifications and oxidation level.

Е.Н. Лавриненко

ФОРМИРОВАНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ МИНЕРАЛОВ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И УГЛЕРОДА

Исследованы процессы формирования ультрадисперсных железоксидных минералов на поверхности железа при свободном доступе в систему кислорода воздуха. Прослежены фазовые превращения структур $\text{Fe}^{2+}\text{—Fe}^{3+}$ слоистых двойных гидроксидов в зависимости от наличия в дисперсионной среде катионов Fe^{2+} или Fe^{3+} и поступления окислителя. Показано, что варьирование физико-химическими условиями процесса фазообразования в системах на основе железа и углерода позволяет целенаправленно формировать ультрадисперсные железоксидные минералы разных кристаллографических модификаций и степени окисления.

УДК 549.3 (477.42)

Л.В. ШУМЛЯНСЬКИЙ

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ, пр-т Акад. Палладіна, 34

СУЛЬФІДНІ МІНЕРАЛИ В ГАБРОЇДАХ АНОРТОЗИТ-РАПАКІВІГРАНІТНОЇ ФОРМАЦІЇ

Наведено дані щодо хімічного складу і форм виділення сульфідних мінералів у мафітових породах коростенського та корсунь-новомиргородського комплексів. Найпоширенішими є пірит і піротин, що зазвичай містять помітну домішку міді, цинку та кобальту. В невеликій кількості наявні власні сульфідні мінерали цих елементів. Вміст нікелю та свинцю у сульфідах заліза значно менший і зазвичай не перевищує перших десятих відсотка. Для порівняння подано відомості про сульфідні мінерали в мафітових породах анортозит-рапаківігранітних комплексів Польщі та Норвегії.

Сульфідні мінерали — поширений, хоча й акцесорний компонент габроїдів, що входять до складу анортозит-рапаківігранітних асоціацій. Зазвичай їх вміст не перевищує 1—2 % об'єму породи. Під час петрографічних досліджень у прохідному світлі ці мінерали майже ніколи не діагностують на фоні значно рясніших виділень ільменіту й титаномагнетиту. Втім, як свідчать результати детальних мікроскопічних досліджень, мінералогія сульфідів з габроїдних ільменіт-титаномагнетитових родовищ є надзвичайно цікавою, а самі ці мінерали можуть становити неабиякий економічний інтерес. Зокрема, з анортозит-рапаківігранітними асоціаціями пов'язані принаймні два сульфідні родовища: міднорудна провінція Оокейп (O'okiep) у Південній Африці, приурочена до анортозитів і норитів світи Копеберг (Koperberg Suite), та гігантське нікель-мідно-кобальтове родовище Войсейс Бей (Voisey's Bay), пов'язане з троктолітовими інтрузивами плутону Найн у Лабрадорі [5].

Мета роботи — привернути увагу дослідників ільменіт-титаномагнетитових родовищ до цієї проблеми.

Сульфідні мінерали в ільменітових родовищах Європи. Корінні ільменітові (або ільменіт-титаномагнетитові та ільменіт-титаномагнетит-апатитові) родовища зазвичай приурочені до рудоносних габроїдних масивів, що входять до складу анортозит-рапаківігранітних асоціацій (так званих АМСГ комплексів — від англійської

абревіатури для анортозит-мангерит-чарнокітових комплексів). Останнім часом інтенсивно досліджують мінералогію єдиного в Європі корінного родовища ільменіту, що розробляється, — Теллес, пов'язаного з анортозитовою провінцією Роголанд у Південній Норвегії. Значних успіхів досягли польські дослідники у вивченні титанових руд, пов'язаних з анортозитовим масивом Сувалки. Стисло зупинимось на результатах цих досліджень.

Згідно із особистим повідомленням Бернара Шарліє (Bernard Charlier) з Льєжського університету (Бельгія), розсіяні сульфідні мінерали поширені у межах ільменітового родовища Теллес. Головні сульфідні мінерали тут пірит (FeS_2), пентландит ($(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$), халькопірит (CuFeS_2), піротин (FeS), мілерит (NiS) та зигеніт ($(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$). Віоларит (FeNi_2S_4) і бравойт ($(\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co})\text{S}_2$) є рідкісними фазами. Згідно з даними Бернара Шарліє, сульфідні мінерали завжди асоціюють з дрібними виділеннями чистого магнетиту, які за своїм складом різко контрастують зі звичайними для цього родовища збагаченими на хром і ванадій магнетитами. Сульфідні родовища Теллес займають інтерстиційне положення щодо мінералів кумулу. В межах рудного (ільменітового) тіла не спостерігалось скупчень сульфідів або прошарків, збагачених на цей мінерал.

Крім власне родовища, сульфідні мінерали в розсіяній формі трапляються також в анортозитах, норитах та інших мафічних породах провінції [9]. У розширеному масиві Бьєркрейм-Сокндаль виявлено горизонт ільменітових ортопіроксенітів, що простежений за простяганням на більш ніж 25 км за потужності до 3 м. Сульфідна мінералізація має стратиформний характер і пов'язана з породами різного складу. В тих місцях, де розвивається ортопіроксеніт, сульфідна мінералізація є доволі багатогою. Там, де ортопіроксеніт за простяганням змінюється розширеним ільменітовим меланократовим норитом, сульфідні мінерали наявні переважно у найбільш меланократових прошарках. Невелику кількість розсіяних сульфідів відзначено також у породах, що безпосередньо підстилають та перекривають ортопіроксенітовий горизонт. Потужність сульфидоносного горизонту варіює від декількох дециметрів до приблизно 5 м. Ортопіроксеніти на 85—95 % складені гіпідіоморфними до ідіоморфних кристалами ортопіроксену, тоді як кількість сульфідів зазвичай не перебільшує 3 %, хоча місцями досягає 8 %. Головні сульфідні мінерали — піротин, халькопірит і пентландит. Пірит заміщує піротин і халькопірит [3].

В ільменіт-титаномангнетитових родовищах Польщі також є невелика кількість сульфідних мінералів, представлених переважно піротином, пентландитом, халькопіритом, піритом, кубанітом (CuFe_2S_3), макінавітом ($(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_{1+x}\text{S}$), мілеритом, бравойтом і лінейтом (Co_3S_4) [5, 6]. Зазначені мінерали переважно інтерстиційні щодо оксидів, але місцями трапляються скупчення і гнізда цих мінералів. На думку [5], інтерстиційний та ксеноморфний краплеподібний характер виділень сульфідних мінералів, імовірно, засвідчує існування сульфідних крапельок, зважених у оксидно-силікатному розплаві.

Крім власне сульфідів в ільменітових рудах Польщі містяться телуриди і селеніди срібла та елементів платинової групи, вперше описані у публікаціях [7, 8].

За даними [7], у Fe-Ti-V рудах анортозитового масиву Сувалки звичайними мінералами є гесит (Ag_2Te) і клаусталіт (PbSe), що утворюють дрібні виділення, розмір яких варіює від субмікроскопічних до 5 мкм у діаметрі. Більшість виділень геситу спостерігали у халькопіриті, хоча іноді включення цього мінералу є також в ільменіті. Клаусталіт відзначено у зростках з сульфідами — халькопіритом, пентландитом, мілеритом і сфалеритом (ZnS).

Автори статті [8] діагностували також меренськіт (PdTe_2) і його Pt-, Ag-, та Au-вмісні відміни, Te-вмісний електрум і гесит. Для цих мінералів запропоновано епігенетичне гідротермальне походження.

Хімічний склад сульфідів у породах Коростенського плутону

Проба	Fe	Co	Cu	Zn	Pb	Ag	Cd	S	As	Сума	Мінерал
004/140,5	58,84	0,47	0,11	н/д	н/д	н/д	н/д	40,98	н/д	100,40	Піротин
004/140,5	58,62	0,80	0,02	н/д	н/д	н/д	н/д	41,03	н/д	100,47	”
004/140,5	57,81	1,81	0,01	н/д	н/д	н/д	н/д	40,54	н/д	100,17	”
004/234,5	56,19	0,31	2,98	0,84	н/д	н/д	н/д	40,56	н/д	100,88	”
004/234,5	30,84	0,17	35,27	1,51	н/д	н/д	н/д	33,53	н/д	101,32	Халькопірит
004/234,5	31,11	0,12	35,48	1,49	н/д	н/д	н/д	33,00	н/д	101,20	”
03-09	61,41	0,09	0,02	0,00	0,33	0,11	0,03	37,79	0,05	99,84	Піротин
03-09	63,33	0,07	0,06	0,00	0,30	0,03	0,00	35,33	0,04	99,15	”
03-09	60,49	0,10	0,03	0,00	0,26	0,03	0,04	38,91	0,08	99,45	”
03-09	60,73	0,15	0,01	0,00	0,27	0,06	0,01	38,7	0,04	99,98	”
03-09	31,53	0,08	33,62	0,00	0,24	0,05	0,02	33,68	0,04	99,29	Халькопірит
03-09	46,82	0,18	0,00	0,00	0,43	0,00	0,00	51,96	0,03	99,42	Пірит

Примітка: н/д — немає даних; проби 004/140,5 та 004/234,5 — Рижани-Паромівський масив, св. 4, інтервали відповідно 140,5 і 234,5 м; проба 03-09 — габро, кар’єр в с. Губенкове, Букинський масив.

У цілому автори статті [4] виділяють 3 стадії формування сульфідних мінералів у магматичних породах масиву Сувалки: 1) первинні (магматичні сульфідні) — піротин, пентландит і халькопірит, що формувались за температур близько 600 °С; сульфідні мінерали, що сформувались на стадіях 2—3, відносять до вторинних парагенезисів: 2) мінерали, що утворились внаслідок розпаду первинних рудних мінералів: пентландит (500—300 °С), сфалерит (550 °С), халькопірит (300—200 °С), кубаніт (245—225 °С), макінавіт (250—200 °С), лінеїт та мілерит; 3) мінерали, що утворюються у результаті заміщення первинних сульфідів, — пірит, марказит (FeS₂), халькопірит, бравоїт, віоларит, мілерит, борніт (Cu₅FeS₄), халькоцит (Cu₂S).

Сульфідні мінерали в мафітових породах Коростенського та Корсунь-Новомиргородського плутонів. Як і в інших анортозитових масивах, сульфідні мінерали є звичайною складовою частиною мафітових порід Коростенського та Корсунь-Новомиргородського плутонів, хоча трапляються у невеликій кількості. Деякі з форм виділення сульфідів були продемонстровані у публікації [2] на прикладі Федорівського родовища апатит-ільменітових руд. Зокрема, виявлено, що сульфідні мінерали постійно асоціюють з оксидами — ільменітом і титаномагнетитом, і практично ніколи не спостерігаються самостійно, поза асоціацією з оксидними мінералами.

Автори статті [1], присвяченої особливостям речовинного складу порід і руд Носачівського родовища (Корсунь-Новомиргородський плутон), зазначали наявність у цьому родовищі в незначній кількості (до 0,5—1 %) сульфідів і сульфоарсенідів. В аншілфах були діагностовані пірит, піротин, пентландит, халькопірит, сфалерит, кобальтин, мілерит. Місцями в ільменіті спостерігалась характерна тріада сульфідів: піротин + пентландит + халькопірит. За мікрозондовими даними, вміст Ni у піротині становить 0,8—1,0 %, у кобальтині — 4,06, халькопіриті — 6,06 %. Вміст Co в кобальтині 28—29, у халькопіриті — 2,97 %.

Автором досліджено склад сульфідних мінералів Носачівського родовища. Мікрозондовим аналізом установлена наявність піриту, халькопіриту, сфалериту та кобальтину. Халькопірит має помітну домішку цинку — від 0,4 до 1,6 %; вміст кобальту 0,1 %, вміст нікелю не визначали. Пірит містить помітну кількість міді — до 3 %, вміст кобальту та цинку сильно варіює від зразка до зразка. Так, у піриті (зразок св. 2004, інт. 169 м) вміст як кобальту, так і цинку становить перші соті

частки відсотка, тоді як з інт. 310,7 м вміст кобальту дорівнює 0,3—0,4, а цинку — 1,3—1,5 %. Вміст нікелю в усіх досліджених зразках піриту не перевищував перші соті частки відсотка. У сфалеритах родовища відзначено помітні домішки заліза (5—7 %) та міді (до 6 %), вміст кобальту близько 0,2 %. Кобальтин містить помітні домішки заліза (до кількох відсотків), міді (2—3 %) та нікелю (4—5 %).

У габроїдах Рижани-Паромівського масиву діагностовано піротин, халькопірит і пірит. Склад піротину сильно варіює від зразка до зразка: в пробі 004/140,5 кількість міді до 0,1 %, кобальту — до 1,8 %; у пробі 004/234,5 співвідношення між цими двома елементами протилежне: кількість кобальту 0,3, міді — майже 3 %; вміст цинку 0,8 %.

Халькопірит містить помірну кількість цинку (близько 1,5 %) і кобальту (близько 0,15 %). Виявлено також сульфід кобальту та заліза, що містив помірні домішки міді й цинку (див. таблицю).

У габроїдах с. Губенкове, Букинський масив (проба 03—09), виявлено переважно піротин, у невеликій кількості — пірит і халькопірит. Ці мінерали містять незначні домішки кобальту (0,1—0,2 %), свинцю (0,25—0,4 %), срібла (до 0,1 %) і кадмію (перші соті частки відсотка). У піротині встановлено незначні домішки міді (до 0,06 %).

У габроїдах Торчинського (проба 03—12) і Хотіновського (проба 1123/135,6) інтрузивів виявлено переважно пірит, що містить до 0,5 % цинку, 0,7 — кобальту й до 3 % міді. Халькопірит відносно рідкісний і містить до 2 % цинку.

В анортозитах досліджено лише склад піриту. Цей мінерал містить до 1 % кобальту і відносно незначну (до 0,2 %) домішку нікелю.

За нашими спостереженнями, сульфідні мінерали завжди розміщуються або на контакті оксидних мінералів (ільменіту й титаномагнетиту) і силікатів, або утворюють включення в оксидах. Навіть у тонкозернистих загартованих контактних йотунітах сульфідні мінерали утворюються на контактах між кристалами ільменіту і силікатних мінералів. Іноді в ільменітах спостерігаються дрібні краплеподібні виділення, складені сульфідними мінералами, апатитом і недіагностованим силікатним мінералом. Така асоціація мінералів і форма їх виділень дають змогу припускати наявність у силікатному розплаві ліквіційних краплинок сульфідно-фосфатної рідини.

Найпоширенішими є сульфіди заліза — пірит і піротин, що зазвичай містять домішки цинку, кобальту та міді. Нерідко в асоціації з сульфідами заліза трапляються халькопірит, сфалерит і кобальтин. Ці сульфіди зазвичай утворюють агрегати, в яких об'єм халькопіриту, сфалериту та кобальтину не перевищує 10—20 % загального об'єму сульфідної сегрегації.

Висновки. Сульфідні мінерали є незначною за обсягом, але тим не менш важливою складовою мафітових порід анортозит-рапаківігранітних комплексів. В окремих випадках з анортозитовими комплексами пов'язані великі за розмірами поклади сульфідних руд.

Мінеральний склад сульфідних мінералів анортозит-рапаківігранітних комплексів Норвегії та Польщі доволі різноманітний, крім найпоширеніших піриту та піротину, трапляються сульфіди (в тім числі сульфоарсеніди) міді, нікелю, кобальту, цинку, свинцю. У невеликій кількості наявні телуриди срібла та елементів платинової групи.

В анортозит-рапаківігранітних комплексах України найпоширенішими є пірит та піротин, що зазвичай містять помітні домішки міді, цинку та кобальту. В невеликій кількості наявні і власні сульфідні мінерали цих елементів. Вміст нікелю та свинцю в сульфідах заліза значно менший і зазвичай не перевищує перших десятих часток відсотка. Нами вони не виявлені, хоча є за даними інших авторів.

Статтю підготовлено за підтримки програми науково-технічного співробітництва між урядами України та Польщі.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кривдік С.Г., Гуравський Т.В., Дубина О.В. та ін. Особливості речовинного складу Носачівського апатит-ільменітового родовища (Корсунь-Новомиргородський плутон, Український щит) // Мінер. журн. — 2009. — № 3. — С. 55—78.
2. Шумлянський Л.В., Дюшен Ж.-К. Рудні мінерали Федорівського родовища фосфору та титану // Наук. праці Ін-ту фундаментальних досліджень. — 2005. — Вип. 9. — С. 65—83.
3. Jensen K.K., Wilson J.R., Robins B., Chiodoni F. A sulphide-bearing orthopyroxenite layer in the Bjerkreim-Sokndal intrusion, Norway: implications for processes during magma-chamber replenishment // Lithos. — 2003. — 67. — P. 15—37.
4. Kozłowska A., Wiszniewska J. Genetic aspects of textures and structures of ore minerals of the Suwałki Massif (NE Poland) // Arch. Miner. — 1990. — 44, z. 2. — P. 69—87.
5. Morgan J.W., Stein H.J., Hannah J.L. et al. Re-Os study of Fe-Ti-V oxide and Fe-Cu-Ni sulfide deposits. Suwałki anorthosite massif, northeast Poland // Mineralium Deposita. — 2000. — 35. — P. 391—401.
6. Nejbart K. New data on the Ag-Te-Se mineralisation in the magnetite-ilmenite rocks from Suwałki anorthosite massif, NE Poland // Mineral. Polon. — 2006. — 29. — P. 172—175.
7. Salamon W., Banaś M. Przejawy mineralizacji: Au-Ag, Pd-Pt-Te, Pb-Se w złożu rud tytanomagnetytowych “Krzemianka” (Suwałski masyw zasadowy) // Przegl. Geol. — 2000. — 48. — P. 120.
8. Salamon W., Banaś M., Kubica L. An occurrence of PGM and Ag tellurides and Te-bearing electrum in the Krzemianka Fe-Ti-V deposit (Suwałki anorthosite massif, NE Poland) // Mineral. Polon. — 2004. — 35. — P. 35—48.
9. Schiellerup H., Lambert D.D., Robins B. Sulfides in the Rogaland anorthosite province // Abstract volume of the GEODE field workshop, 8—12th July 2001 on ilmenite deposits in the Rogaland anorthosite province, S. Norway. — P. 125—127.
10. Wiszniewska J. Wiek I geneza rud Fe-Ti-V i skał towarzyszących w Suwałskim masywie anortozytowym (północno-wschodnia Polska) // Biul. Państwowego Instytutu Geologicznego. — 2002. — 401. — 116 s.

Надійшла 04.01.2010

L.V. Shumlyansky

SULPHIDES IN GABBROID ROCKS OF THE ANORTHOSSITE-RAPAKIVI GRANITE COMPLEXES

The paper contains information about chemical composition and appearance of sulphide minerals in mafic rocks of the Korosten and Korsun-Novomirgorod complexes. Predominant sulphides are pyrite and pyrrotite that usually contain significant amount of Cu, Zn and Co. There are also small amount of properly minerals of the mentioned elements. The amount of Ni and Pb in iron sulphides is much less and usually does not exceed a few tenth parts of %. For comparison data on sulphide minerals in mafic rocks of anorthosite-rapakivi granite complexes in Poland and Norway are presented.

Л.В. Шумлянський

СУЛЬФИДНЫЕ МИНЕРАЛЫ В ГАББРОИДАХ АНОРТОЗИТ-РАПАКИВИГРАНИТНОЙ ФОРМАЦИИ

Представлены данные о химическом составе и форме выделения сульфидных минералов в мафитовых породах коростенского и корсунь-новомиргородского комплексов. Наиболее распространенными являются пирит и пирротин, которые обычно содержат заметную примесь меди, цинка и кобальта. В небольшом количестве присутствуют собственно сульфидные минералы этих элементов. Содержание никеля и свинца в сульфидах железа значительно меньше и обычно не превышает первых десятых процента. Для сравнения приведены сведения о сульфидных минералах в мафитовых породах анортозит-рапакивигранитных комплексов Польши и Норвегии.

ПЕРША ЗНАХІДКА САМОРОДНОГО СРІБЛА В МЕТЕОРИТАХ

Уперше в метеориті, а саме в хондриті Кримка, знайдено зерна самородного срібла. Відповідно до результатів електронно-мікроскопічних та енергодисперсійних досліджень, вони розміщуються у порожнині Fe,S,Ni-гідроксидів поруч з кристалами корунду, мають тонку глобулярну будову, не містять елементів-домішок. Припущено, що самородне срібло є продуктом вивітрювання Ag-вмісних первинних зерен металу і троїліту. Відповідно до ізотопних даних щодо досонячного походження кристалів корунду, які були хімічно виділені з метеорита Кримка раніше, не виключено, що корунд і Ag-вмісні первинні мінерали мають також досонячну природу.

У кам'яному метеориті Кримка є вуглисті ксеноліти, які за структурно-мінералогічними і хімічними характеристиками відрізняються від основної маси хондрита і класифікуються як новий різновид космічної речовини [2, 11, 12]. За оцінками астрофізиків [4], серед усіх відомих космічних зразків саме такого типу речовина є найближчою до мінеральної складової комет. Вуглисті ксеноліти містять мікрокристали графіту, органічних сполук [2, 12] і збагачені такими леткими компонентами, як Bi, Tl і Ag [5]. Визначення вмісту срібла за допомогою нейтронно-активаційного методу Г.М. Колесовим і А.Ю. Люль [2] показало збагачення ним ксеноліту від 16 до 400 ppm, що дало змогу зробити висновок про його дуже нерівномірний розподіл у речовині. Дані щодо нерівномірного розподілу Ag були також отримані на прикладі інших метеоритів [5, 8], однак питання про те, яка саме речовина збагачена сріблом, залишалось відкритим. При цьому слід відзначити, що самородне срібло, на відміну від золота, жодного разу не було знайдено в метеоритах. Лише в енстатитовому ахондриті Pena Blanca Spring в акцесорних кількостях були діагностовані рідкісні мінерали срібла — AgCrS_2 і AgCr_2S_4 , а також Ag-вмісні мінерали — Ag-алабандин — $(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ag})\text{S}$, з вмістом 10,4 % Ag, і Ag-добрееліт — FeCr_2S_4 , який містить 0,75 % Ag [6].

У цій статті представлені результати щодо самородного срібла, яке вперше знайдено в метеориті [9]. Знахідка цього мінералу в нерівноважному хондриті Кримка (LL3.1) має важливе значення для з'ясування умов мінералоутворення як на заключних етапах низькотемпературної конденсації протопланетної туманності [5, 8], так і в результаті фізико-хімічних процесів перетворення

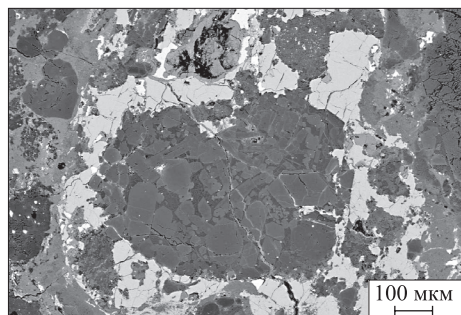


Рис. 1. Мікропорфірова олівін-піроксенова хондра, в метал-троїлітовій оболонці якої є підковоподібна порожнина (чорного кольору, вверху оболонки). Електронно-мікроскопічний знімок у відбитих електронах

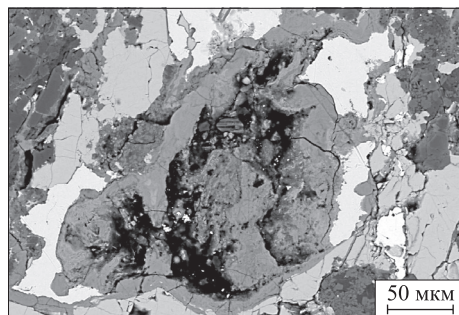


Рис. 2. Підковоподібна порожнина (чорне), на дні і стінках якої розташовані окремі зерна і дендритоподібні скупчення самородного срібла (яскраво біле). Порожнина має оболонку Fe,S,Ni-гідроксидів (сіре), які розвинуті в метал(біле)-троїлітовій (світло-сіре) оболонці хондри. Електронно-мікроскопічний знімок у відбитих електронах

первинної речовини в материнських тілах метеоритів. Вона також може дати пояснення нерівномірному розподілу Ag у валовій пробі вуглистих ксенолітів метеориту і вказати на прототип мінеральної фази-носія Ag.

Під час дослідження полірованого аншлифа хондрита Кримка за допомогою сканувального електронного мікроскопа (СЕМ) марки JEOL JSM-6490LV, який обладнаний енергодисперсійним спектрометром Penta FET×3 Oxford Instruments, в метал-сульфідній оболонці мікропорфірової хондри (рис. 1) діагностовано незвичайний об'єкт трикутної форми, розміром 0,26×0,14 мм, складений гідроксидами Fe, Ni і S. Всередині об'єкта наявна підковоподібна порожнина (рис. 2), на дні і стінках якої, а саме в порах (рис. 3) і тріщинах Fe,Ni,S-гідроксидів, розміщені мікрометричні зерна самородного срібла та їх скупчення.

Хондра розміром 0,85×0,6 мм має типову мікропорфірову будову, овальну форму і метал-троїлітову оболонку завтовшки від 0,05 до 0,4 мм. Усі мінерали хондри і оболонки характеризуються варіаціями хімічного складу, але наводимо лише середні його значення. Всередині хондри спостерігаються ідіоморфні зональні за складом кристали олівіну ($Fa_{27,6}$), піроксену ($Fs_{81,4}En_{16,2}Wo_{2,45}$), Са-піроксену ($Fs_{20,5}En_{44}Wo_{35,6}$), поодинокі ксеноморфні зерна або кульки троїліту і нікелістого заліза, а також слабзорозкристалізоване скло плагіоклазового складу ($Ab_{84,6}An_{7,61}Or_{7,75}$). У суцільній метал-троїлітовій оболонці у вигляді окремих ділянок розташовані силікатні утворення з мікропорфіровою будовою, що вказує на типову структуру незмішуваних метал-сульфід-силікатних розплавів. Кількість троїліту в оболонці значно вища, ніж металу, який представлений камаситом (масова частка, %: 93,1 Fe; 5,77 Ni; 1,69 Co) і меншою мірою тенітом (масова частка, %: 51,8 Fe; 47,3 Ni;

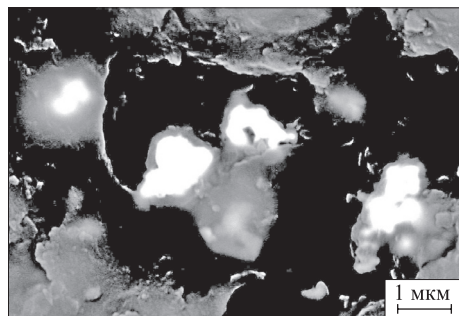


Рис. 3. Зерно самородного срібла, яке розміщується у порі Fe,S,Ni-гідроксидів. Електронно-мікроскопічний знімок у відбитих електронах

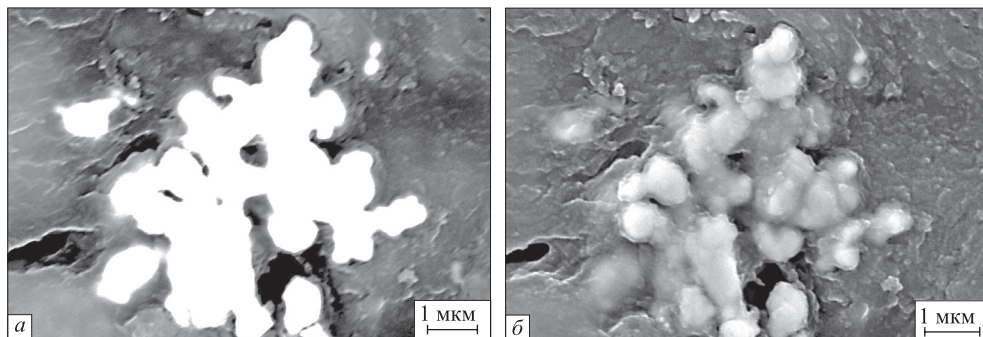


Рис. 4. Електронно-мікроскопічний знімок дендритоподібного агрегату самородного срібла у відбитих (а) і вторинних (б) електронах. У вторинних електронах чітко видно глобулярну структуру агрегату

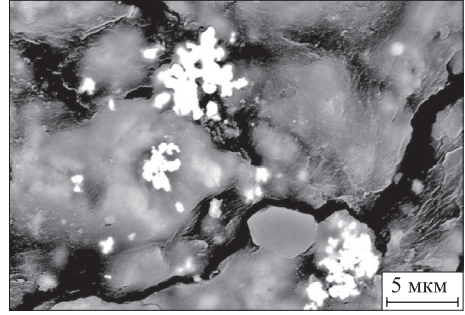
0,54 Co). Силікатні утворення складені переважно мікропорфіровими кристалами олівіну ($\text{Fa}_{36,8}$), піроксену ($\text{Fs}_{32,2}\text{En}_{62,9}\text{Wo}_{4,84}$), Са-піроксену ($\text{Fs}_{16,8}\text{En}_{58,5}\text{Wo}_{24,8}$), і нормативним плагіоклазом ($\text{Ab}_{86,6}\text{An}_{7,95}\text{Or}_{5,47}$). Оболонка пронизана окремими прожилками гідроксидів заліза.

Відповідно до земного аналогу, самородне срібло в метеориті характеризується екстремально високою відбивною здатністю за результатами як оптично-, так і електронно-мікроскопічного дослідження. Срібло представлене окремими зернами, дендритоподібними агрегатами, а також пластинками. Під час дослідження у відбитих електронах видно, що індивідуальні зерна мають переважно округлу, інколи близьку до кубічної форму, дендритоподібні агрегати — гілчасту (рис. 4, а), а тонкі пластинки характеризуються незначною пластичною деформацією. Розмір зерен ≤ 3 мкм, агрегатів ≤ 7 , а пластинок $\leq 5 \times 3$ мкм. Водночас у вторинних електронах і за пониженої яскравості чітко видно, що не лише агрегати (рис. 4, б), а й окремі зерна і пластинки мають тонку глобулярну структуру з розміром глобул $\leq 0,1$ мкм. Таким чином, розподіл самородного срібла за формою зерен є умовним, тому що по суті вони є скупченнями суб-мікронних глобул і відрізняються лише за розмірами і характером розміщення глобул.

Хімічний склад срібла дуже чистий, в ньому відсутні типові для земного срібла домішки Au, Zn, Pb, Bi, Sb, As і Hg [1, 3]. Відповідно до даних енергодисперсійних досліджень, найвищі значення масової частки срібла не перевищують 95,6 %, а вміст решти хімічних елементів (Fe, Ni, S, в окремих точках Cu) пов'язаний із забрудненням аналізу Fe, Ni, S-гідроксидами, в яких міститься самородне срібло. Середній склад гідроксидів, отриманий у 18 точках аналізу по периферії порожнини, такий, %: 86 FeO; 6,76 SO_3 ; 4,78 NiO; 1,54 CoO; 0,27 SiO_2 ; 0,18 Na_2O ; 0,06 MgO. Знахідка самородного срібла лише в порожнині гідроксидів стимулювала проведення тонких досліджень з метою пошуку їх зерен навколо порожнини, а саме в площині аншлифа. Виявлено надзвичайно малі включення самородного срібла розміром менше 0,1 мкм лише в Fe, Ni, S-гідроксидній оболонці навкруги порожнини. В асоціюючому нікелістому залізі і в трійліті включень цього мінералу або домішок Ag, які здатний зареєструвати прилад, не виявлено.

Крім самородного срібла в порожнині є окремі зерна олівіну ($\text{Fa}_{23,8}$), піроксену ($\text{Fs}_{33}\text{En}_{60}\text{Wo}_{6,99}$), Са-піроксену ($\text{Fs}_{37,2}\text{En}_{46,6}\text{Wo}_{16,2}$), а також 3 гексагональні кристали корунду (99,5 % Al_2O_3 ; 0,5 % CaO) розміром ≤ 5 мкм (рис. 5). Знахідка останніх є першою знахідкою корунду в метеориті Кримка in situ. Раніше

Рис. 5. Гексагональний кристал корунду, який розміщується поруч із зернами і агрегатами самородного срібла. Електронно-мікроскопічний знімок у відбитих електронах



цей мінерал було виявлено під час хімічної сепарації речовини метеорита і подальших ізотопних досліджень [7]. Результати цих робіт дали змогу діагностувати Al_2O_3 у хондриті Кримка як зерна мінералу досонячного походження. При цьому зазначимо, що на відміну від земного Al_2O_3 , який відомий лише в гексагональній сингонії як мінерал корунд, досонячні зерна оксиду алюмінію наявні і в гексагональній, і в тетрагональній сингоніях [7], причому останній назву як мінерал ще не отримав.

Отже, характерними особливостями самородного срібла в хондриті Кримка є його тісна асоціація з Fe,S,Ni-гідроксидами, розміщення в порах і тріщинках, глобулярна будова різних за формою зерен, субмікронні розміри глобул, залежність розміру і форми зерен від можливості росту в просторі, дуже чистий хімічний склад, тобто відсутність типових елементів-домішок, а також асоціація в одній порожнині з надзвичайно рідкісним мінералом — корундом, який зазвичай у метеоритах має високотемпературну природу. Оскільки це перша знахідка самородного срібла в метеоритах, слід оцінити не лише його характерні особливості та умови формування, а й відомі механізми утворення в земних породах.

Відповідно до літературних даних [1, 3], у земних породах самородне срібло міститься переважно в низько- і середньотемпературних гідротермальних родовищах, у зоні вторинного збагачення руд, у зоні окиснення сульфідних родовищ, інколи в осадових породах і в розсипищах. Причому встановлено, що, відповідно до вищої міграційної здатності срібла стосовно золота, чим тривалішим був процес метаморфізму мантіїних порід, тим вищий ступінь їх диференціації [3].

Враховуючи тісну асоціацію срібла в метеориті з Fe,S,Ni-гідроксидами, які відповідно до свого складу є продуктом окиснення метал-сульфідних фаз, а також відсутність домішок інших хімічних елементів у самородному сріблі, можна зробити припущення про його утворення в результаті процесів вивітрювання Ag-вмісних нікелістого заліза і троїліту, які увійшли до складу хондрита під час агломерації його материнського тіла.

Кристалохімічні властивості та йонні радіуси срібла і двовалентного заліза приблизно подібні, тому ці хімічні елементи можуть ізоморфно замішувати один одного [3]. Однак у процесі вивітрювання двовалентне залізо легко переходить у тривалентне, що зумовлює витіснення атомів срібла із кристалічної ґратки мінералу, в цьому випадку із нікелістого заліза і троїліту. Фактично твердофазова дифузія срібла під час окиснення цих мінералів привела до формування субмікронних глобул та їх скупчень у зонах розвантаження (скиду), тобто в порах і тріщинках Fe,S,Ni-гідроксидів. Чим більший був простір для акреції глобул, тим більші за розмірами і складніші за формою утворились агрегати самородного срібла.

При цьому слід також відзначити, що не лише в газопиловій протопланетній туманності, а й усередині материнського тіла метеорита Ag-вмісний первинний метал і троїліт неодноразово пройшли етап метаморфічних змін, пов'язаних

передусім з ударним метаморфізмом [13]. Тривала космічна історія речовини метеорита є відповідальною за утворення рафінованого самородного срібла без елементів-домішок.

Асоціація самородного срібла з кристалами корунду, які, за ізотопними даними мають у метеориті Кримка досонячну природу [7], може бути свідченням конденсаційного походження Ag-вмісних первинних мінералів. Так, згідно з термодинамічними розрахунками Дж. Вассона [8], 50 % Ag конденсується у вигляді твердого розчину в металі за температури 952 К. Не виключено, що саме такі конденсати налипли на поверхню мікропорфірової хондри ще в до- або в агломераційний період формування материнського тіла метеорита. Подальші процеси термального та ударнометаморфічного перетворення, а також вивітрювання металу і трюліту сприяли твердофазовій дифузії Ag у них з утворенням зерен самородного срібла.

Згадана знахідка самородного срібла в метеориті є першою, і тому подальші дослідження чутливішими методами хімічного складу нікелістого заліза, трюліту і особливо продуктів їх вивітрювання, а також, можливо, нових асоціацій мінералів дадуть змогу наблизитись до точніших термодинамічних параметрів конденсації речовини газопилової туманності в діапазоні середніх і низьких температур, а отже, до істинної історії формування цього рідкісного мінералу і материнських тіл метеоритів у цілому.

Глибока вдячність В.М. Сливінському за технічну допомогу під час проведення енергодисперсійних досліджень, а також В.М. Квасниці за доброзичливе обговорення результатів і запрошення опублікувати статтю в "Записках Українського мінералогічного товариства".

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Латыш И.К.* Серебро в природе. — Киев: АртЭк, 1997. — 134 с.
2. *Семененко В.П., Колесов Г.М., Самойлович Л.Г. и др.* Угlistые включения в хондрите Крымка (LL3) // Геохимия. — 1991. — № 8. — С. 1111—1121.
3. *Серебро.* Геология, минералогия, генезис, закономерности размещения месторождений / Отв. ред. Н.А. Шило. — М.: Наука, 1989. — 240 с.
4. *Campins H., Swindle T.D.* Expected characteristics of cometary meteorites // Meteoritics. — 1998. — **33**. — P. 1201—1211.
5. *Laul J.C., Ganapathy R., Anders E., and Morgan J.W.* Chemical fractionations in meteorites — VI. Accretion temperatures of H-, LL- and E-chondrites, from abundance of volatile trace elements // Geochim. Cosmochim. A. — 1973. — **36**. — P. 329—357.
6. *Lin Y.T., El Goresy A., Hutcheon I.D.* The first meteoritic silver minerals in Peña Blanca Springs enstatite achondrite: assemblages, compositions and silver isotopes // LPSC. — 1989. — **20**. — P. 572—573.
7. *Nittler L.R., Alexander C.M. O'D., Gallino R. et al.* Aluminum-calcium- and titanium-rich oxide stardust in ordinary chondrite meteorites // Astrophys. J. — 2008. — **682**. — P. 1450—1478.
8. *Palme H., Larimer J.W., Lipschutz M.E.* Moderately volatile elements // In: Meteorites and the Early Solar System / Eds. J.F. Kerridge, M.S. Matthews. — Tucson: The Univ. of Arizona Press. — 1988. — P. 436—471.
9. *Semenenko V.P.* Native silver in a meteorite // Meteorit. Planet. Sci., Suppl. — 2010. — **45**. — P. 167.
10. *Semenenko V.P., Bischoff A., Weber I. et al.* Mineralogy of fine-grained material in the Krymka LL3.1 chondrite // Meteorit. Planet. Sci. — 2001. — **36**. — P. 1067—1085.
11. *Semenenko V.P., Girich A.L., Nittler L.R.* An exotic kind of cosmic material: Graphite-containing xenoliths from the Krymka (LL3.1) chondrite // Geochim. Cosmochim. A. — 2004. — **68**. — P. 455—475.

12. *Semenenko V.P., Jessberger E.K., Chaussidon M. et al.* Carbonaceous xenoliths in the Krymka LL3.1 chondrite: Mysteries and established facts // *Ibid.* — 2005. — **69**. — P. 2165—2182.
13. *Semenenko V.P., Perron C.* Shock-melted material in the Krymka LL3.1 chondrite: Behavior of the opaque minerals // *Meteorit. Planet. Sci.* — 2005. — **40**. — P. 173—185.

Надійшла 28.05.2010

V.P. Semenenko

THE FIRST FINDING OF NATIVE SILVER IN METEORITES

Grains of a native silver are found for the first time in a meteorite, namely in the Krymka chondrite. According to the data of electron-microscopic and energy-dispersive studies they are located within a cavity of Fe,S,Ni-hydroxides behind corundum crystals, they have a fine globular structure, and they do not contain minor elements. It is suggested that the native silver was formed as a result of weathering of primary Ag-bearing pristine metal and troilite. Taking into account that presolar corundum has been chemically separated from Krymka and isotopically characterized earlier, the presolar nature of both the corundum and Ag-bearing precursor of the native silver in the cavity is not excluded.

В.П. Семененко

ПЕРВАЯ НАХОДКА САМОРОДНОГО СЕРЕБРА В МЕТЕОРИТАХ

Впервые в метеорите, а именно в хондрите Крымка, найдены зерна самородного серебра. В соответствии с результатами электронно-микроскопических и энергодисперсионных исследований, они расположены в полости Fe,S,Ni-гидроксидов рядом с кристаллами корунда, имеют тонкое глобулярное строение, не содержат элементов-примесей. Предполагается, что самородное серебро является продуктом выветривания Ag-содержащих первичных зерен металла и троилита. Согласно изотопным данным о досолнечном происхождении кристаллов корунда, которые были химически выделены из метеорита Крымка ранее, не исключено, что корунд и Ag-содержащие первичные минералы имеют также досолнечную природу.

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ, пр-т Акад. Палладіна, 34

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

³ Інститут фізики високих енергій і ядерної фізики ННЦ ХФТІ НАН України
61108, м. Харків, вул. Академічна, 1

ВПЛИВ ОПРОМІНЕННЯ НА СТАН ІОНІВ ЗАЛІЗА В БЕРИЛІ ВОЛИНІ

Методами оптичної спектроскопії досліджено кристали берилу різних відтінків зеленувато-жовтого кольору з пегматитів Волині до і після їх опромінення електронним пучком. Результатом опромінення стала зміна кольору зразків у бік більш явних жовтих "геліодорових" тонів, що зумовлено ростом короткохвильового крила поглинання. Важливим ефектом опромінення, який не впливає безпосередньо на забарвлення, але прямо пов'язаний зі змінами електронної структури кристалів під дією електронного пучка, є пропорційне зменшення інтенсивності полос поглинання обох структурних типів іонів Fe^{2+} при $10\ 000\ cm^{-1}$. Це засвідчує окиснення Fe^{2+} як в октаедричній, так і в четвертій координації під дією опромінення. Встановлено, що іони Fe^{2+} є основними донорами електронів під час утворення "геліодорових" центрів забарвлення під дією опромінення. Основною причиною збільшення УФ-поглинання в опроміненних зразках є смуга перенесення заряду $O \rightarrow Fe^{3+}$ між атомами кисню та новоутвореними за рахунок Fe^{2+} іонами тривалентного заліза в октаедрах.

Вступ. В останні десятиріччя великого поширення набула практика спеціальної обробки дорогоцінних каменів з метою покращення їх колористичних характеристик. Не є винятком у цьому аспекті представники групи берилу. Відомо, що принаймні деякі з них, особливо блідозабарвлені, можуть змінювати свій колір під дією термообробки та опромінення. Однак природа таких перетворень досі не досліджена системно, із застосуванням сучасних електронно-спектроскопічних методів. Відсутнє розуміння електронних процесів, які приводять до стабілізації наведених центрів забарвлення, відсутні дані щодо їх залежності від структурно-хімічних особливостей природних кристалів. Це, у свою чергу, не дає змоги розробити надійну технологію поліпшення якості ювелірної сировини. Отже, дослідження цих питань сучасними методами становлять як науковий, так і суто практичний інтерес.

Одним з основних видів спеціальної обробки природних берилів, що зумовлюють зміну їхнього кольору, є опромінення високоенергетичними електронами, рентгенівськими та γ -променями. Здебільшого опромінення супроводжується термічною обробкою [1, 2]. Забарвлення берилів в результаті опромінення, за винятком темно-синього кольору, є достатньо стійким до вицвітання. Оптимальні параметри спеціальної обробки мінералу (тип

і доза опромінення, температура і тривалість термообробки) є комерційною таємницею, вони розрізняються для берилів з різних родовищ.

Берили ненасичених жовтувато-зелених тонів, характерні для Волинського родовища, за обробки їх γ -променями та високоенергетичними електронами можуть набувати інтенсивного жовтого забарвлення. Кристали ювелірної якості з цього родовища потрапляють на ринки як у необробленому стані, так і після їх неконтрольованої обробки.

Зміна забарвлення кристалів під час опромінення електронним пучком може бути зумовлена двома пов'язаними процесами: вибиванням електронів із зовнішньої оболонки атомів та їх захопленням з подальшою локалізацією на електронних акцепторах—“пастках”. Обидва процеси спричиняють перерозподіл електронів у структурі мінералу, а отже, й зміни в електронних спектрах.

Результати дослідження складу та спектроскопічних характеристик необроблених берилів Волинського родовища у видимому та інфрачервоному діапазонах наведені у статті [3]. Зокрема, встановлено, що забарвлення геліодору Волині, як і подібне забарвлення природних берилів інших родовищ [4—6], зумовлено інтенсивністю короткохвильового поглинання. Останнє пов'язане з перенесенням заряду ліганд—метал у кисневих комплексах окисного заліза: $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ [3, 4, 7]. Разом з тим відсутність будь-якої кореляції між насиченістю геліодорового забарвлення та загальним вмістом Fe^{3+} або концентрацією Fe^{2+} у двох нееквівалентних позиціях засвідчує його зв'язок з іонами Fe^{3+} лише в одній з принаймні двох можливих структурних позицій, імовірно у разі їх розташування поруч з вакансією [3].

Нам невідомі публікації, присвячені вивченню змін кольору берилів Волинського родовища під дією опромінення. Мета статті — методами оптичної (електронної) спектроскопії дослідити процеси електронної перебудови у типових зразках берилу Волинського родовища під впливом опромінення, зокрема, встановити вплив опромінення на стан іонів заліза в різних позиціях структури.

Зразки берилу та методи досліджень. Для дослідження було відібрано три кристали необробленого берилу, причому зразки репрезентували різні за насиченістю та відтінком кольори берилу Волинського родовища — безбарвний (зразок В-5), блідо-жовтувато-зелений (зразок В-2) і зеленувато-жовтий (зразок В-9). Детальна характеристика цих зразків, а також їхній хімічний склад наведені у статті [3]. Встановлено, що вивчені зразки хімічно гомогенні, належать до характерного для заноришевих пегматитів безлужного різновиду [8]. Єдиною постійною хромофорною домішкою є залізо. Його вміст, за даними мікрозондового аналізу, в перерахунку на Fe_2O_3 змінюється від 0,32 % у зразку В-5 до 0,54 % у зразку В-9. Визначення складу класичним методом дає систематичне пропорційне відхилення у бік збільшення вмісту суми оксидів заліза. При цьому основною формою є тривалентне залізо, а вміст FeO становить лише 0,04 % у зразку В-5; 0,11 — у зразку В-2; 0,29 — у зразку В-9.

Використання залежностей між кількістю іонів Fe^{2+} у різних структурних позиціях (за даними ЯГРС) та інтегральною інтенсивністю відповідних смуг поглинання в електронних спектрах ізоструктурного з берилом кордієриту [9] дало змогу авторам статті [3] оцінити вміст двовалентного заліза в октаедрах і тетраедрах (інтерстиціях), а також загальний вміст Fe^{3+} у досліджуваних зразках берилу. Як видно з табл. 1, за спектроскопічними даними співвідношення $Fe^{3+}: Fe^{2+}$ змінюється від 1,75 у зразку В-5 до 0,4 у зразку В-2.

Повторні мікрозондові аналізи показують, що в результаті опромінення хімічний склад зразків не зазнав жодних змін. Це означає, що зміна кольору

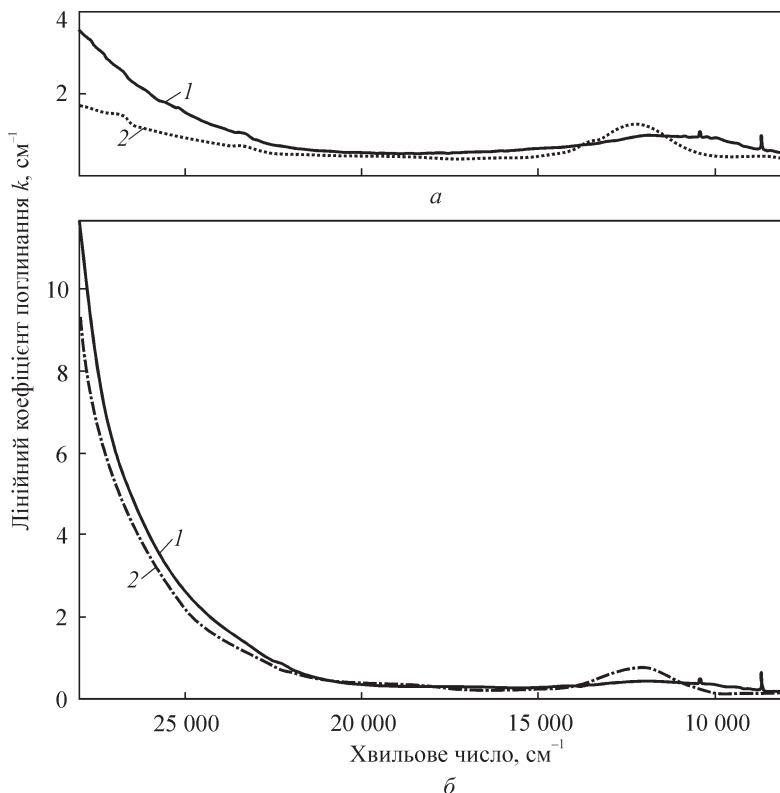


Рис. 1. Загальний вигляд поляризованих спектрів поглинання блідо-жовто-зеленого берилу (зразок В-2) до (а) і після опромінення (б) у діапазоні 28 000—8000 cm^{-1} :
1 — $E \parallel c$; 2 — $E \parallel a$

берилів після їх спеціальної обробки пов'язана виключно з внутрішньокристалічними чинниками.

Для спектроскопічних вимірювань зразки берилу були орієнтовані оптичними методами паралельно осі c . Деталі підготовки препаратів і методики визначення хімічного складу наведено у статті [3]. Опромінення проводили в Інституті фізики високих енергій і ядерної фізики ННЦ ХФТІ НАН України (м. Харків) пучками електронів за енергії 10 МеВ, температури 40 °С із одночасним охолодженням зразків проточною водою. Окремі пластинки кожного зразка опромінювали за цих умов до отримання ними поглинених доз у 2, 10 та 20 град. Оскільки змінене в результаті опромінення забарвлення може бути нестійким у перші години та доби, спектроскопічне дослідження проводили після 30—40 днів витримки опромінених зразків берилу на непрямому сонячному світлі за кімнатної температури. Змін у забарвленні за цей час не помічено.

Таблиця 1. Вміст різновалентних іонів заліза у вивчених зразках берилу, за спектроскопічними даними [3] (коефіцієнти кристалохімічних формул в перерахунку на 18 атомів О)

Іони	Номер зразка		
	В-2	В-5	В-9
Fe^{2+} в октаедрах	0,024	0,007	0,02
Fe^{2+} у тетраедрах	0,0009	0,0012	0,0006
ΣFe^{2+}	0,025	0,008	0,021
ΣFe^{3+}	0,01	0,014	0,016
Сума катіонів Fe	0,035	0,022	0,037

Окремі пластинки кожного зразка опромінювали за цих умов до отримання ними поглинених доз у 2, 10 та 20 град. Оскільки змінене в результаті опромінення забарвлення може бути нестійким у перші години та доби, спектроскопічне дослідження проводили після 30—40 днів витримки опромінених зразків берилу на непрямому сонячному світлі за кімнатної температури. Змін у забарвленні за цей час не помічено.

Поляризовані оптичні спектри поглинання опромінених берилів були

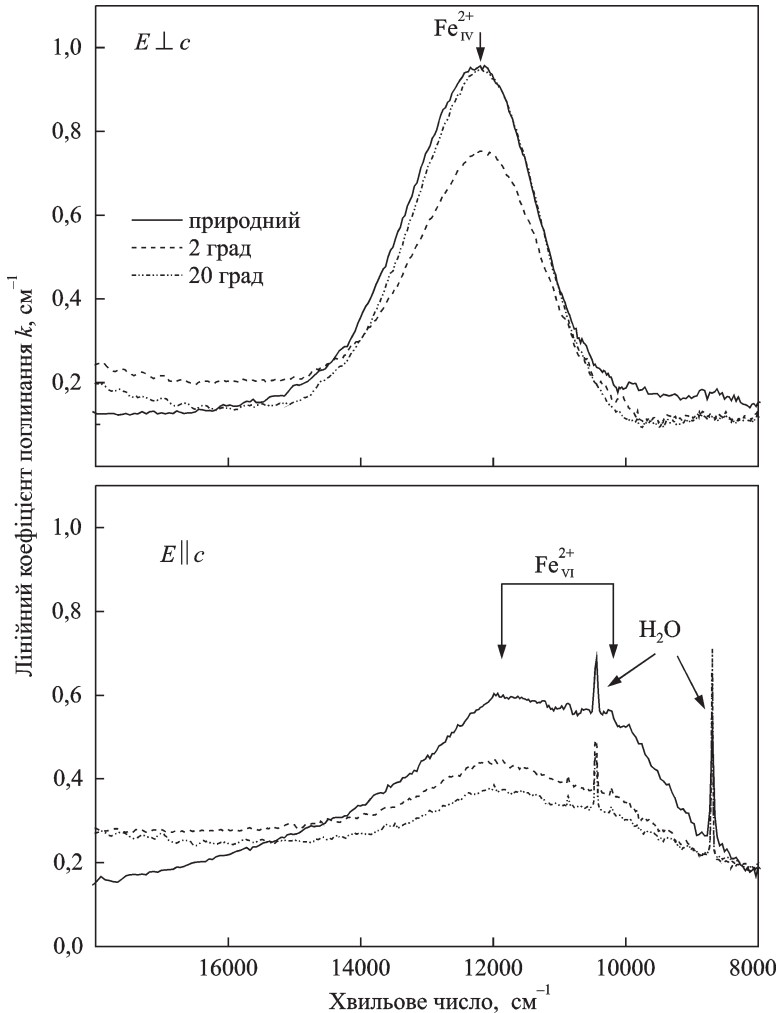


Рис. 2. Вплив опромінення на смуги дозволеного переходу ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ іонів Fe^{2+} в нееквівалентних структурних позиціях берилу (зразок В-2)

отримані в діапазоні 30 000—7000 cm^{-1} на однопроменевому мікроспектрофотометрі, сконструйованому на базі монохроматора SpectraPro-275. Деталі умов та параметрів зйомки описані у статті [3]. Для розкладення отриманих спектрів на складові смуги поглинання використовували програму Peakfit 4.0 (Jandel Scientific). Форму смуг і конфігурацію фону поглинання підбирали за допомогою програми довільно, як комбінацію функцій Гаусса та Лоренца.

Результати досліджень та їх обговорення. Як видно на рис. 1, загальний вигляд спектрів, кількість і розміщення в них смуг поглинання до і після опромінення залишаються незмінними. Основними елементами оптичних спектрів волинського берилу є виразно поляризований в неопромінених зразках ($E \parallel c > E \perp c$) і практично неполяризований в опромінених край інтенсивної смуги поглинання, максимум якої знаходиться в ультрафіолетовій (УФ) зоні, а також смуги при 12350 cm^{-1} ($E \perp c$), 12 100 та 10 500 cm^{-1} ($E \parallel c$). На ближньому ІЧ-краю вказаного діапазону розташовані також слабкі вузькі піки обертонів і комбінованих коливань молекул води І типу, поляризовані в напрямку $E \parallel c$ (рис. 2).

Під дією опромінення змінюється лише інтенсивність цих смуг, причому найвиразніше зміни виявляються у зростанні краю УФ-поглинання (див. рис. 1). Сформований широкими смугами максимум пропускання у жовто-зеленій частині спектра зумовлює забарвлення зразка, а зміни форми цього максимуму під дією опромінення (насамперед унаслідок збільшення інтенсивності УФ-поглинання) приводять до змін у забарвленні берилів у бік насиченішого жовтого кольору.

Як зазначено вище, інтенсивну смугу поглинання в УФ зоні більшість дослідників пов'язує з перенесенням заряду $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ в октаедрах, хоча спектроскопічні параметри (зокрема, поляризація УФ-поглинання) не дають однозначної відповіді на питання щодо структурної локалізації Fe^{3+} .

Смугу при $12\ 350\ cm^{-1}$ ($E \perp c$) більшість дослідників пов'язує з іонами Fe^{2+} у тетраедрах або у чотиривершинних інтерстиціях [7, 9, 10]. Смуги при $12\ 100$ та $10\ 500\ cm^{-1}$ ($E \parallel c$) зумовлені ян-теллерівським дублетом переходу ${}^5T_2 \rightarrow {}^5E$ в іонах Fe^{2+} , які заміщують Al у структурних октаедрах [11]. Параметри смуг дозволених dd -переходів в іонах Fe^{2+} , які отримані за комп'ютерного розкладення спектрів, а також інтенсивність УФ-поглинання при $27\ 000\ cm^{-1}$ у вивчених зразках до та після їх опромінення різними дозами, наведені у табл. 2.

Як видно з табл. 2 та рис. 1, зростання короткохвильового поглинання під дією опромінення швидше відбувається у поляризації $E \parallel a$, за рахунок чого в опроміненних берилах інтенсивність краю УФ-поглинання в обох поляризаціях вирівнюється і плеохроїзм у видимому діапазоні практично зникає (див. рис. 1). Цей факт може свідчити про різну локалізацію іонів Fe^{3+} , задіяних у перенесенні заряду $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$ в необроблених і в опроміненних берилах, або про формування додаткових електронно-діркових центрів в опроміненних зразках.

Важливим ефектом опромінення, який не впливає безпосередньо на забарвлення зразків, але прямо пов'язаний зі змінами електронної структури

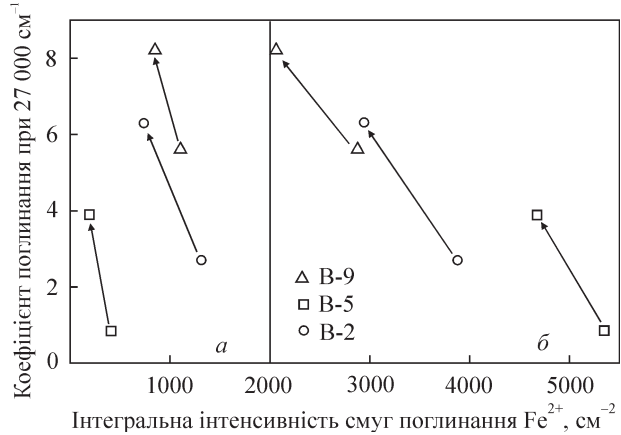
Таблиця 2. Спектральна позиція (ν , cm^{-1}) та інтегральна інтенсивність (A , cm^{-2}) смуг дозволених переходів іонів Fe^{2+} в природних та опроміненних зразках берилу Волинського родовища

Номер зразка	Параметри смуг поглинання							
	УФ-поглинання *		Fe^{2+}_{VI} ($E \parallel c$)				Fe^{2+}_{IV} ($E \perp c$)	
	$A_{\parallel c}$	$A_{\perp c}$	ν_I	A_I	ν_{II}	A_{II}	ν_{III}	A_{III}^{**}
B-2	2,7	1,5	10 045	504	11 754	810	12 351	3882
B-2x2G	6,3	5,8	10 193	316	11 940	422	12 204	2944
B-2x10G	5	5,4	10 067	286	11 992	304	12 186	4328
B-2x20G	4,2	4,6	10 185	245	12 000	504	12 282	3837
B-5	0,85	0,8	10 075	133	11 802	275	12 380	5354
B-5x2G	3,9	2,9	9 109	61	12 087	139	12 344	4676
B-5x10G	3	2,2	—	—	12 038	174	12 381	5216
B-5x20G	2,2	2,5	9 554	45	12 023	331	12 370	4734
B-9	5,6	2,9	10 027	366	11 702	739	12 298	2878
B-9x2G	8,2	6,6	10 204	85	11 770	766	12 341	2066
B-9x10G	5,4	6,8	9 974	145	11 717	937	12 227	2828

* Значення лінійного коефіцієнта поглинання при $27\ 000\ cm^{-1}$. ** Обчислено з урахуванням правил симетрії одноосних кристалів.

Рис. 3. Кореляція між інтенсивністю УФ-поглинання при $27\,000\text{ см}^{-1}$ та інтенсивністю смуг поглинання Fe^{2+} у ближньому ІЧ-діапазоні до і після опромінення:

a — дублету в районі $11\,000$ — $9\,000\text{ см}^{-1}$ ($\text{Fe}^{2+}_{\text{VI}}$, $E \parallel c$); *б* — смуги при $12\,000\text{ см}^{-1}$ ($\text{Fe}^{2+}_{\text{IV}}$, $E \parallel a$). Стрілками позначено напрямок змін інтенсивності смуг поглинання від неопромінених зразків до опромінених дозою 2 град



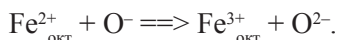
кристалів під дією β -опромінення, є майже пропорційне зменшення інтенсивності полос поглинання обох структурних типів іонів Fe^{2+} близько $10\,000\text{ см}^{-1}$ (табл. 2, рис. 3). На рис. 3 чітко простежується різний характер кореляцій між інтенсивністю краю УФ-поглинання та смугами дозволених dd -переходів іонів Fe^{2+} в різних структурних позиціях, причому характер цих кореляцій зберігається після опромінення. Позитивна кореляція з іонами Fe^{2+} в Al-октаедрах, очевидно, відображає основну схему входження різновалентних іонів заліза в берил на місце алюмінію, за якої утворюються як центри $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, відповідальні за УФ-поглинання, так і центри $\text{Fe}^{2+}_{\text{окт}}$ зі смугами при $10\,000\text{ см}^{-1}$. Для пояснення негативної кореляції УФ-поглинання з Fe^{2+} у четверній координації потрібні додаткові дослідження.

Оскільки застосований режим електронного пучка не може привести до зміни структурної позиції важких атомів заліза, зменшення інтенсивності полос поглинання іонів Fe^{2+} свідчить про зміну кількості електронів у зовнішній d -оболонці іонів Fe. З огляду на баланс зарядів у структурі берилу, найімовірнішим процесом під дією опромінення є вибивання зовнішніх d -електронів у іонів Fe^{2+} та їх окиснення до Fe^{3+} як в октаедричній, так і в четверній координації. Дані табл. 2 засвідчують, що вже за опромінення дозою 2 град відбувається максимальне зменшення інтенсивності смуг Fe^{2+} в обох позиціях, еквівалентне зменшенню майже вдвічі кількості іонів Fe^{2+} в октаедрах і на 15 — 25% — у четверній координації.

Відповідне збільшення вмісту Fe^{3+} в октаедрах в абсолютних цифрах на порядок і більше перевищує його вміст у тетраедричних позиціях (див. табл. 1). Це дає змогу пов'язати УФ-поглинання в опромінених берилах саме з перенесенням заряду $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в октаедричних комплексах заліза. Зміна поляризації УФ-смуги в опромінених зразках з $c > a$ на $a \approx c$ також узгоджується з цією інтерпретацією.

Інша можлива схема утворення нових центрів поглинання в УФ-діапазоні під час опромінення волинських берилів — вибивання електрона з оболонки одного з апікальних атомів кисню в оточенні іонів Fe^{2+} в октаедрі (на місці тривалентного Al), тобто захоплення “дірки” аніоном з утворенням центра O^- . У такому випадку катіони Fe^{2+} у структурі берилу можна розглядати як “прекурсори” електронно-діркових центрів. Однак зазначена схема не пояснює зменшення інтенсивності смуг Fe^{2+} , оскільки при цьому кількість Fe^{2+} не змінюється. До того ж, електронні центри O^- у сусідстві з Fe^{2+} (катіон з незаповненою

d-оболонкою) нестабільні [12], що зумовлює перехід електрона від катіона до аніона з утворенням того ж Fe^{3+} :



Іншим цікавим спостереженням, що впливає з порівняння спектрів берилів, опромінених дозами у 2, 10 та 20 град, є деяке послаблення описаних змін у спектрах за зростання дози опромінення (табл. 2). Це може засвідчувати, що у вивчених зразках існує певний граничний рівень утворення Fe^{3+} , з досягненням якого відбувається зворотний процес “рекомбінації” електронно-діркових центрів. Імовірно, наведене пов’язане з обмеженою кількістю електронних пасток, які можуть приймати втрачені електрони і таким чином підтримувати баланс зарядів у структурі. Надійна кристалохімічна інтерпретація результатів на цьому етапі досліджень неможлива і потребує додаткових експериментальних робіт, включаючи термічну обробку зразків та їх дослідження методами ІЧС, ЕПР та ЯГРС.

Висновки. У берилах Волині наявні іони як Fe^{2+} , так і Fe^{3+} , причому обидві валентні форми займають принаймні по дві нееквівалентні структурні позиції. Опромінення берилів електронним пучком приводить до часткового окиснення іонів Fe^{2+} до Fe^{3+} в обох структурних позиціях. Посилення жовтого забарвлення опромінених берилів Волинського родовища зумовлене виникненням центра перенесення заряду $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$, який за своєю поляризацією чітко відрізняється від природних геліодорових центрів і пов’язаний з новоутвореними за рахунок Fe^{2+} іонами Fe^{3+} в октаедричних позиціях.

З практичного боку отримані результати можуть слугувати основою для спектроскопічної методики розпізнавання опромінених волинських берилів за їх майже ізотропним короткохвильовим поглинанням.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Nassau K. Gemstone enhancement. — London: Butterworths, 1984. — 215 p.
2. Кружалов А.В., Полупанова Т.И., Шульгин Б.В., Ласковенков А. Способ окрашивания кристаллов природного берилла и изделий из них. — Пат. России, RU 95103929.
3. Хоменко В.М., Вишневський О.А., Гнелицька З.Т., Каменчук В.К. Кристалохімія берилів Волинського родовища за даними рентгеноспектрального мікроаналізу, оптичної та інфрачервоної спектроскопії // Мінерал. журн. — 2007. — **29**, № 3. — С. 70—81.
4. Платонов А.Н., Таран М.Н., Балицкий В.С. Природа окраски самоцветов. — М.: Недра, 1984. — 196 с.
5. Schmetzer K., Berdesinski W., Bank H. Farbveränderungen von Edelsteinen der Beryllgruppe // Z. dtsh. Gemmol. Ges. — 1975. — **24**, N 2. — P. 81—87.
6. Wood D.L., Nassau K. The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy // Amer. Mineral. — 1968. — **53**. — P. 777—800.
7. Платонов А.Н., Дорфман М.Д., Таран М.Н., Таращан А.Н. Спектроскопическое исследование изумрудов из различных месторождений // Конституция и свойства минералов. — 1978. — № 12. — С. 115—121.
8. Фекличев В.Г. Берилл. — М.: Наука, 1964. — 125 с.
9. Khomenko V.M., Langer K., Geiger C.A. Structural locations of the iron ions in cordierite: a spectroscopic study // Contrib. Mineral. Petrol. — 2001. — **141**. — P. 381—396.
10. Geiger C.A., Armbruster T., Khomenko V.M., Quartieri S. Cordierite I: The coordination of Fe^{2+} // Amer. Mineral. — 2000. — **85**. — P. 1255—1264.
11. Таран М.Н., Кляхин В.А., Платонов А.Н., Польшин Э.В., Индутный В.В. Оптические спектры природных и искусственных железосодержащих бериллов в диапазоне температур 77—297 К // Кристаллография. — 1989. — **34**, вып. 6. — С. 1470—1474.
12. Марфунин А.С. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. — М.: Недра, 1975. — 327 с.

Надійшла 07.10.2010

V.M. Khomenko, Ye.O. Savchuk, O.A. Vyshnevskiy, N.A. Dovbnya

INFLUENCE OF IRRADIATION
ON THE STATE OF Fe-IONS IN VOLYN BERYL

Greenish-yellow beryl crystals from Volyn chamber pegmatite bodies were studied by means of optical spectroscopic method before and after their irradiation with an electron beam. It caused changes in samples' color to more definite yellow heliodor-type hues due to the increase of UV-edge in absorption spectra. Another important irradiation effect which does not affect color but is connected directly with changes in crystals' electronic structure, is the proportional reduction of Fe^{2+} *dd*-absorption bands in the $10\,000\text{ cm}^{-1}$ area in both polarizations. This indicates oxidation of Fe^{2+} in both octahedral and four-vertex sites under exposure to electron irradiation. Fe^{2+} ions serve as the principal electrons' donor in "heliodor" centers formation in irradiated Volyn beryl. The main cause of increased UV absorption in irradiated samples is a strong $O \rightarrow Fe^{3+}$ charge-transfer absorption band in the near UV region between oxygen atoms and octahedral Fe^{3+} ions produced by oxidation of Fe^{2+} .

В.М. Хоменко, Е.А. Савчук, А.А. Вишневский, Н.А. Довбня

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА СОСТОЯНИЕ
ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В БЕРИЛЛЕ ВОЛЫНИ

Методом оптической спектроскопии изучены кристаллы берилла разных оттенков зелено-вато-желтого цвета из пегматитов Волины до и после их облучения электронным пучком. В результате облучения цвет образцов изменился в сторону более явных желтых "гелиодоровых" тонов, что вызвано ростом коротковолнового крыла поглощения. Важным эффектом облучения, который не влияет непосредственно на окраску, но напрямую связан с изменениями электронной структуры кристаллов под воздействием электронного пучка, является пропорциональное уменьшение интенсивности полос поглощения обоих структурных типов ионов Fe^{2+} при $10\,000\text{ см}^{-1}$. Это свидетельствует об окислении Fe^{2+} как в октаэдрической, так и в четверной координации под воздействием облучения. Установлено, что ионы Fe^{2+} выступают в качестве основных доноров электронов при образовании "гелиодоровых" центров окраски под воздействием облучения. Основная причина увеличения УФ-поглощения в облученных образцах — появление полосы переноса заряда $O \rightarrow Fe^{3+}$ между атомами кислорода и вновь образованными за счет Fe^{2+} ионами трёхвалентного железа в октаэдрах.

УДК 549.0

В.М. КВАСНИЦЯ, Д.С. ЧЕРНИШ

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ, пр-т Акад. Палладіна, 34

“КАМ’ЯНІ КВІТИ” — ВПЕРШЕ НА УКРАЇНСЬКИХ МАРКАХ

У 2009 р. Укрпошта і Українське мінералогічне товариство розпочали випуск нової та дуже цікавої серії поштових марок “Мінерали України”. Минулорічний випуск присвячений мінералам, характерним для певних регіонів України. До них належать: гірський кришталь — мармароський діамант Карпат, самородна сірка Прикарпаття, топаз і берил Волині, тигрове око Криворіжжя і керченіти Криму.

23 грудня 2009 р. у Великому операційному залі Центру обслуговування споживачів Київської міської дирекції Українського державного підприємства поштового зв’язку “Укрпошта” відбулось урочисте введення в обіг поштового блока № 80 “Мінерали України”. Спеціальне погашення маркового блока здійснили заступник голови Державної адміністрації зв’язку Надія Костриба та директор Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України Олександр Пономаренко (див. вклейку). Шестигранний кристал, утворений трикутними марками, презентує скарби українських надр. Зображені мінерали, знані в усьому світі, походять із родовищ Карпат і Прикарпаття, Волині, Криворіжжя і Криму.

Нелегка то була справа — обрати лише шість зразків з розмаїття скарбів, які подарували нам ще не до кінця розвідані глибини української землі. Нині кількість установлених у надрах України мінеральних видів і різновидів наближається до 1200. Це менше третини від кількості мінеральних видів, відкритих у надрах планети Земля, але територія України займає всього лише 0,4 % світової суші. Серед українських мінералів є представники всіх типів і класів, а також усіх відомих геологічних утворень — магматичних, пневматолітових, гідротермальних, метасоматичних, метаморфічних, ударно-метаморфічних (імпактних), гіпергенних і осадових. Дуже широкий віковий діапазон їхнього утворення — від майже 3,8 млрд років донині. Ці мінерали формують велике розмаїття типів гірських і осадових порід та різноманітних руд. Їх поши-

© В.М. КВАСНИЦЯ,
Д.С. ЧЕРНИШ, 2010

рення на теренах України різне — від значних скупчень, що утворюють родовища корисних копалин, до рідкісних знахідок. Майже всі види мінеральної сировини виявлено в надрах України: понад 8 тис. родовищ, 20 тис. рудопроявів, 120 видів корисних копалин. Добре відомі всьому світу криворізькі мінерали заліза, нікопольські манганові мінерали, волинські рожеві і блакитні топази, роздольська і язівська сірка, микитівська кіновар, іршанські мінерали титану, самотканські мінерали титану і цирконію, артемівська кам’яна сіль, стебницька калійна сіль тощо. Графіт, п’езокварц, каоліни, мінерали рідкісних металів, манганові, залізні і титанові руди, бурштин, декоративне каміння та інша мінеральна сировина нині є цілком конкурентоспроможними на світовому ринку. Перспективи відкриття нових мінералів у надрах України також великі, оскільки набір генетичних типів її кристалічних і осадових порід дуже широкий.

Вибрані для зображення на марках мінерали, по-перше, якнайширше представляють регіони України з родовищами, що мають стратегічне значення для економіки країни ще з часів СРСР. Другим вирішальним критерієм стала промислова і/чи ювелірна цінність того чи іншого каменю. Крім того, брали до уваги ще й те, наскільки мінерал є рідкісним на територіях країн СНД чи у світі загалом. Зрештою для фотосесії з подальшою комп’ютерною обробкою відібрали зразки кварцу, сірки, топазу, берилу, тигрового ока й альфа-керченіту.

Уперше в історії українського марковидання для створення поштового блока було застосовано одразу чотири технології. Блок з шести марок трикутної форми, представлених у вигляді шестикутника, набув неповторної чарівності та натуральності через поєднання технологій конгревного тиснення і тиснення плівкою з голографічним ефектом. У такий спосіб відтворено природний блиск, глибину кристалів і гру світла в них, у чому можна переконатись, побачивши на власні очі марковий блок (фото цей ефект, на жаль, передати не в змозі).

У тривалій копіткій роботі над створенням блока брали участь: художниця Лариса Мельнік, експерти з Українського мінералогічного товариства та Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, фахівці Державного підприємства “Поліграфічний комбінат “Україна” з виготовлення цінних паперів”, члени Редакційно-художньої ради з питань видання поштових марок, маркованих конвертів і карток в Україні.

Отже, для перших зображень на марках України вибрано мінерали, які не лише характерні для певних регіонів України, а значною мірою є ендемічними утвореннями її надр. До них належать гірський кришталь — мармароський діамант Карпат, самородна сірка Прикарпаття, топаз і берил Волині, тигрове око Криворіжжя і керченіти Криму.

Мармароські діаманти (від назви Мармароського масиву в Карпатах) — це добре огранені прозорі безкольорові кристали кварцу (див. вклейку). Вони поширені в Українських, Румунських, Словацьких і Польських Карпатах, утворились у прожилках кристалічних порід (пісковиках і сланцях). Однак саме в Українських Карпатах ці кристалики кварцу найбільше поширені. В літературі і серед місцевого населення Карпат ці надзвичайно блискучі кристалики кварцу ще відомі як галіційські діаманти, драгоміти, драконіти й угорські діаманти. Кристали двоголові, мають незначні розміри (до 1 см за видовженням), майже діамантовий блиск граней і містять включення вуглеводнів. Відносно подібні кристали кварцу знайдені на території України ще в Криму і Донбасі. Такі кристали кварцу становлять інтерес як фіксатори міграції нафтових флюїдів, а також як колекційний і напівкоштовний мінерал.

Самородна сірка із осадових порід Прикарпаття (див. вклейку) донедавна була однією із головних корисних копалин регіону і країни; розробляли декіль-

ка її родовищ. Цей мінерал можна назвати “хлібом” хімічної промисловості. Нині значні за розмірами солом’яно-жовті кристали самородної сірки та їхні зростки разом з прекрасними кристалами кальциту, целестину і бариту із родовищ Прикарпаття можна побачити в мінералогічних музеях Києва, Львова, у виробничих і приватних колекціях.

Кристали берилу і топазу із камерних пегматитів Східної Волині (див. вклейку) є чи не єдиною, крім волинського бурштину, найкращою ювелірною сировиною України. За якістю, розмірами і красою волинські кристали берилу і топазу відповідають кращим світовим аналогам. Одна з унікальних збережених колекцій цих мінералів знаходиться в Музеї коштовного і декоративного каміння Міністерства фінансів України у смт Володарськ-Волинському Житомирської області, а також у інших мінералогічних музеях країни. Серед них ювелірні іменні кристали: топазу — медово-жовтий кристал “Золоте Полісся” масою 5390 г, майже безбарвний кристал “Джерельце” масою 3607 г, небесно-блакитні кристали “Казка” масою 2814 г і “Академік О.Є. Ферсман” масою 2107 г; берилу — високопрозорі зелені кристали “Апостоли Петро і Павло” масою 6009 г і “Академік Є.К. Лазаренко” масою 4879 г тощо.

Звичайно, що головними і визначальними для такого індустріального регіону, як Криворіжжя, і для економіки країни в цілому є мінерали залізних руд, різні оксиди заліза. Однак було вирішено винести на марку найкрасивіший мінерал регіону — тигрове око (див. вклейку), досить рідкісний і багатий на незвичайні барви мінерал. Його знаходять у сланцях і роговиках. Тут же трапляються котяче око і соколине око. Тигрове око належить до напівкоштовного каміння України. Подібні утворення були знайдені ще у камерних пегматитах Волині, проте вони дещо розрізняються між собою за мінеральним складом. Тигрове око — колекційний і декоративний матеріал, ювелірно-виробна сировина.

Керченіт з осадових залізних руд Керченського півострова — також рідкісний мінерал України. За кольором і особливостями хімічного складу виділяють декілька його різновидів. Керченіт є продуктом окиснення вівіаніту, і саме він, а не вівіаніт, складає основну частину блакитних, синіх, зелених і чорних фосфатів цих руд. Керченіт є чудовим колекційним матеріалом (див. вклейку). Особливо вражають променеві зростки різнобарвних кристалів керченіту, які виповнюють черепашки молюсків.

У наступній серії марок про українські мінерали є намір показати ті мінеральні види, які були відкриті вперше у світі на території нашої країни: органічний мінерал карпатит ($C_{32}H_{17}O$) із Закарпаття і мінерал сульфатної калійної солі сингеніт (калушит) ($K_2Ca[SO_4]_2 \cdot H_2O$) з Прикарпаття, а також мінерали, які є чи можуть стати економічно важливими корисними копалинами країни.

ПРО МІЖНАРОДНУ НАУКОВУ КОНФЕРЕНЦІЮ “МІНЕРАЛОГІЯ І МІНЕРАГЕНІЯ КАРПАТСЬКОГО РЕГІОНУ”

Міжнародна наукова конференція на тему “Мінералогія і мінерагенія Карпатського регіону” відбулась протягом 1—2 жовтня 2009 р. на базі спортивно-оздоровчого табору “Карпати” Львівського національного університету імені Івана Франка, розташованого у живописному оточенні Карпатських гір неподалік від смт Чинадієве Мукачівського району Закарпатської області. Організаторами конференції були: геологічний факультет Львівського національного університету імені Івана Франка, Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Українське мінералогічне товариство, ДП “Західукргеологія” НАК “Надра України”.

В роботі конференції взяли участь студенти, викладачі й співробітники геологічного факультету, наукові співробітники Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України (м. Львів), представники з Братислави (Геологічний інститут АН Словаччини, Університет Яна Каменського), Києва (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Інститут геологічних наук НАН України, Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України), Берегова (Закарпатська геологорозвідувальна експедиція ДП “Західукргеологія”), Рівного (Рівненська геологорозвідувальна експедиція ПДРГП “Північгеологія”).

Вступним словом конференцію відкрив співголова Оргкомітету декан геологічного факультету проф. *М. Павлунь*. Він привітав учасників конференції і побажав плідної праці, вказав на труднощі, які були під час підготовки конференції, пов’язані з економічною кризою не лише в Україні, а й у світі. З привітанням виступив також начальник Закарпатської геологорозвідувальної експедиції *В. Шклянка*, який коротко охарактеризував діяльність експедиції, її здобутки у відкритті низки різноманітних родовищ корисних копалин у Карпатському краї.

Всього у програму конференції було включено 26 усних і 38 стендових доповідей. На трьох засіданнях заслухано 17 доповідей, продемонстровано 10 стендових доповідей. Їхня тематика стосувалась не лише Карпатського регіону, а й деяких загальних питань мінералогії та мінерагенії. Крім доповідей українських авторів програму склали доповіді польських, словацьких і російських дослідників.

Попередньо передбачену Оргкомітетом тематику доповідей своїми цікавими виступами підтримали доповідачі за такими напрямками.

Мінералогія, геохімія і мінерагенія магматичних, метаморфічних комплексів і гідротермально-метасоматичних утворень: Р. Боднар (Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів, співавтори — І. Наушко, О. Нечепуренко, Б. Сахно) “Про газову складову метаморфогенно-метасоматичних флюїдів прожилкової мінералізації у породах Мармароського масиву (за включеннями у мінералах)”; В. Мельников (Інститут геохімії, мінералогії і рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, співавтори — О. Пономаренко, В. Калінін) “Ag-Bi-Te-Se мінералізація Вигорлат-Гутинської смуги (Закарпаття)”; В. Мельников (Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, співавтори — С. Бондаренко; С. Єлень (Геологічний інститут АН Словаччини, Братислава), Д. Оздин, Я. Пршек, Т. Балінтова (Університет Яна Каменського, Словаччина, Братислава), О. Грінченко (Київський національний університет імені Тараса Шевченка)) “Нові дані з мінералогії шаруватих телуридів бісмуту Закарпаття”; Л. Скакун (Львівський національний університет імені Івана Франка) “Мінеральні індикатори динаміки гідротермальної системи Берегівського рудного поля”; Н. Словотенко (Львівський національний університет імені Івана Франка, співавтори — Л. Скакун, Р. Серкіз) “Співвідношення кварцу, родохрозиту і родоніту жильних утворень епітермального родовища Кавник (район Бая Маре, Румунія)”.

Мінералогія, геохімія і мінерагенія осадових комплексів: К. Деревська (Інститут геологічних наук НАН України) (співавтори — І. Бубняк, В. Бельський (Львівський національний університет імені Івана Франка), А. Субботин (Інститут геологічних наук НАН України), О. Шевчук (Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів)) “Післяседиментаційні перетворення порід у Флішових Карпатах та їхня роль у рудоутворенні”; М. Ковальчук (Інститут геологічних наук НАН України, м. Київ, співавтор — Л. Фігура) “Літологія і золотоносність пліоцен-четвертинних алювіальних відкладів південно-східної частини Українських Карпат”; С. Кріль (Львівський національний університет імені Івана Франка, співавтори — І. Попівняк, С. Цихонь) “Особливості вакуумної декрепітації реальгару із травертинів с. Кваси (Рахівський район, Закарпаття)”; М. Петруняк “Мінерали міді й мангану в осадових породах Карпатського регіону”; Я. Яремчук (Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів, співавтор — В. Побережський) “Мінеральний склад глин баденських гіпсів Передкарпатського прогину (Більче-Волицька зона)”.

Силікати в геологічних утвореннях Українських Карпат: П. Білоніжка (Львівський національний університет імені Івана Франка) “Гідрослюди в геологічних утвореннях Українських Карпат”; О. Матковський (Львівський національний університет імені Івана Франка) “Силікати в геологічних утвореннях Українських Карпат”.

Мінералого-генетичне моделювання процесів рудоутворення і мінерагенічне районування: Л. Галецький (Інститут геологічних наук НАН України, співавтор — У. Науменко) “Наскрізні рудоконтролюючі мегазони активізації: Український щит — Складчасті Карпати”; В. Зайцева (Закарпатська геологорозвідувальна експедиція ДП “Західукргеологія”) “Металогенія Закарпаття”; В. Мельничук (Рівненська геологорозвідувальна експедиція ПДРГП “Північ-геологія”) “Металогенічне районування Волинського міднорудного району”.

До програми конференції були включені і заслухані доповіді, які торкалися: сучасного стану мінералогії: В. Павлишин (Київський національний



Учасники міжнародної наукової конференції “Мінералогія і мінералогія Карпатського регіону” в спортивно-оздоровчому таборі “Карпати” (фото Л. Фігури)

університет імені Тараса Шевченка) “Шляхи розвитку та доля мінералогії в Україні”; мінералогії космічних утворень: *В. Семененко* (Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України, співавтори — *А. Гірич, Т. Горovenko*) “Мінералогія метеоритних кульок боїда EN 171101”.

Доповідачі змістовно розкрили суть своїх досліджень, у відповідях на запитання уточнили неясні моменти і вислухали зауваження.

Учасники конференції мали змогу ознайомитись з добре оформленими стендовими доповідями про особливості структур ударного метаморфізму в Карпатському метеориті “Княгиня” (*Н. Кичань*, Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України), геохімію відкладів стебницької світи Передкарпаття (*Г. Компанець, М. Ковальчук, Л. Константиненко, Л. Мороз*, Інститут геологічних наук НАН України, м. Київ), змішано-шаруваті силікати в аргілізитах урочища Смереків Камінь у Закарпатті (*В. Мельников, С. Бондаренко*, Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України; *О. Грінченко*, Київський національний університет імені Тараса Шевченка), мінералогію і генезис цеолітів у геологічних утвореннях Українських Карпат (*І. Наушко, Р. Боднар, З. Матвійшин*, Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України), мінералізувальні розчини і геохімію ртуті в породах флішового комплексу південно-західного схилу Українських Карпат (*В. Шумлянський*, Інститут фундаментальних досліджень; *К. Деревська*, Інститут геологічних наук НАН України; *В. Загнітко*, Київський національний університет імені Тараса Шевченка; *О. Івантишина*, Інститут фундаментальних досліджень), сульфосолі серії гомологів купробісмутиту з Банської Ходруши і Чірни Лехоти (Західні Карпати, Словачія) (*С. Єлень, Т. Мікуш*, Геологічний інститут АН Словаччини; *Я. Пршек*, Університет Яна Каменського, Словаччина) та ін.

Наприкінці першого дня роботи конференції її відвідали представники ДП “Західукргеологія” на чолі з генеральним директором *С. Халусом* та його заступником головним геологом *Д. Пановим*. Вони привітали учасників конференції і побажали плідної праці.

Під час дискусії та обговорення виступили *В. Павлишин, В. Семененко, К. Деревська, О. Пономаренко, В. Мельничук, О. Матковський* та ін. У дебатах відзначено цінність та актуальність мінералого-генетичних досліджень Карпатського регіону, величезний вклад *Є. Лазаренка* у дослідження мінералогії та мінерагенії Карпат, висловлено побажання у продовженні проведення подібних тематичних нарад.

Після конференції відбулись автобусні екскурсії на родовища Берегівського горбогір'я і на агропромислову фірму "Леанка" в с. Середнє, яке розташоване на відстані 50 км від Ужгорода по трасі Мукачеве — Ужгород. Під час геологічної екскурсії учасники конференції мали можливість оглянути і зібрати мінералогічний матеріал з відвалів гірничорудного виробництва, накопиченого в процесі розвідки й експлуатації золото-поліметалевих руд алуніту і каолінів. Працівники агропромислової фірми "Леанка" провели цікаву екскурсію у підвали закарпатських вин, які є архітектурною пам'яткою XV ст. Підвали були вириті полоненими турками у молодих вулканітах Закарпаття. Після екскурсії учасники конференції дегустували сім сортів середнянських вин.

VI НАУКОВІ ЧИТАННЯ імені АКАДЕМІКА ЄВГЕНА ЛАЗАРЕНКА

Чергові Шості наукові читання імені видатного українського вченого, педагога і громадського діяча академіка Євгена Костянтинівича Лазаренка відбулися 13 січня 2010 р. на геологічному факультеті Київського національного університету імені Тараса Шевченка (КНУ). Дата, місце проведення і програма були визначені не випадково: напередодні, 3 січня, виповнилося 70 років одному із найталановитіших учнів акад. АН України Є.К. Лазаренка — Володимирі Івановичу Павлишину — д-ру геол.-мінерал. наук, професору кафедри мінералогії, геохімії та петрографії геологічного факультету КНУ. Організаторами читань виступили Українське мінералогічне товариство та КНУ.

У читанні взяло участь понад 100 осіб, передусім викладачі та студенти КНУ, а також представники державних, наукових і навчальних закладів столиці та інших міст України: Державної геологічної служби, Державного комітету ядерної безпеки, Державного гемологічного центру України, концерну “Надра”, Інституту геологічних наук НАН України, Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Інституту геофізики ім. С.І. Субботіна НАН України, Інституту телекомунікацій і глобального інформаційного простору НАН України, Інституту геохімії навколишнього середовища НАН України, Львівського національного університету імені Івана Франка, Одеського національного університету імені І.І. Мечнікова та ін.

Вступним словом читання відкрив декан геологічного факультету КНУ, д-р геол. наук, професор С.А. Вижда, після чого ювіляр, професор В.І. Павлишин, прочитав ґрунтовну доповідь на тему “Шляхи розвитку та доля мінералогії в Україні” *. У доповіді В.І. Павлишин висвітлив основні чинники розвитку мінералогії в країні і як магістральний — розвиток усіх фундаментальних і прикладних напрямів сучасної мінералогії з акцентом на особливе значення розвитку регіонально-мінералогічних

* Повний текст доповіді опубліковано у спеціальному номері “Мінералогічного журналу” (т. 31, № 4, 2009), присвяченому видатному українському вченому-мінералогу Володимирі Івановичу Павлишину. На прохання редакції та за згодою автора стаття передрукована у часописі “Українознавство”, 2010 р.

досліджень, фундатором і науковим керівником яких упродовж тривалого часу був його вчитель академік Є.К. Лазаренко. За нинішніх кризових умов, наголосив доповідач, необхідно скористатись історичним досвідом і висунути на перший план розвиток прикладної мінералогії — чинник, що стимулює розвиток усіх напрямів мінералогії. Як актуальне питання, на його думку, є створення в Україні нових гірничорудних галузей: рідкіснометалевої, золоторудної, міднорудної, кварцової.

Зі спогадами про наукову діяльність акад. Є.К. Лазаренка виступив акад. М.П. Щербак, який підкреслив важливість напрацювань Євгена Костянтиновича у сфері генетичної мінералогії, оскільки, за словами М.П. Щербака, знання генезису мінералів відкриває шлях до правильної оцінки родовищ корисних копалин, якості руд, ефективного і комплексного використання усіх мінералів, що їх складають.

На останок пленарного засідання учасники читань з великим задоволенням прослухали майже годинний виступ пісенно-інструментального гурту Тараса Компаніченка, який виконував стародавні українські твори на старих, нині екзотичних, інструментах.

Завершилися читання товариською зустріччю з нагоди 70-річчя професора В.І. Павлишина, якого тепло привітали керівництво геологічного факультету КНУ, колеги по кафедрі, гості зі Львова, Одеси, Харкова, представники київських наукових і державних організацій. Ювіляру було вручено галузеві нагороди, пам'ятні подарунки, серед яких найдорожчими і найвагомішими, за визначенням самого Володимира Івановича, стали:

- вручення заступником директора Державного гемологічного центру України О.Л. Гелетою сертифікату про присвоєння унікальному кристалу берилу, що знаходиться в Музеї коштовного і декоративного каміння (снт Володарськ-Волинський, Житомирська обл.), іменної назви “Професор В.І. Павлишин”;

- обрання Володимира Івановича почесним членом Російського мінералогічного товариства (РМТ); в офіційному листі, підписаному Президентом РМТ Д. Рундквістом та віце-президентом РМТ Ю. Мариним (від 3 січня 2010 р.), зокрема, зазначено (мовою оригінала): “Нам хорошо известны Ваши труды по разработке научных основ использования типоморфных минералов для прогноза, поисков и оценки месторождений полезных ископаемых, Ваши замечательные учебники по общей и генетической минералогии. Мы высоко ценим Вашу активную позицию, Ваш энтузиазм, способствовавший внедрению минералогических методов исследования в геологическую практику. На протяжении многих лет Вы являетесь активным деятелем Украинского минералогического общества и его периодических изданий, достойным продолжателем дела своего учителя академика Евгения Константиновича Лазаренко”.

ЮВІЛЕЇ

О.М. ПОНОМАРЕНКА, В.І. ПАВЛИШИНА, Ю.О. ПОЛКАНОВА

Президія і Рада УМТ, редколегія “Записок Українського мінералогічного товариства” вітають із ювілеєм



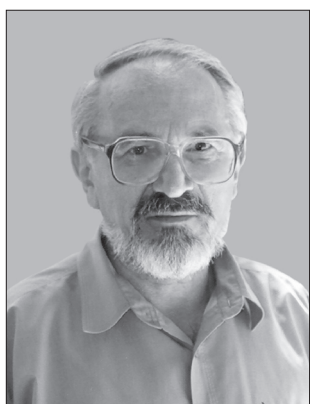
Олександра Миколайовича Пономаренка

члена-кореспондента НАН України, доктора геолого-мінералогічних наук, директора Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, спеціаліста у галузі ізотопної геохронології та геохімії ізотопів. Олександр Миколайович — заслужений діяч науки і техніки України, заступник академіка-секретаря Відділення наук про Землю НАН України, головний редактор “Мінералогічного журналу”.



Володимира Івановича Павлишина

доктора геолого-мінералогічних наук, професора Київського національного університету імені Тараса Шевченка, академіка АН Вищої школи України, заслуженого діяча науки і техніки України, одного з лідерів сучасної мінералогічної науки. Володимир Іванович — почесний президент Українського мінералогічного товариства, лауреат престижної міжнародної нагороди “Award Prize”, галузевих нагород.



Юрія Олександровича Полканова

доктора геолого-мінералогічних наук, дійсного члена Академії технологічних наук України, почесного члена Кримської академії наук, видатного вченого в галузі наук про Землю, визнаного спеціаліста з прогнозування родовищ алмазів, вивчення речовинного складу руд і мінералів. Юрій Олександрович — лауреат Державної премії України і АР Крим, має галузеві нагороди, на його честь названий новий мінерал — арсенат родію (полкановіт).

*ВІД УСЬОГО СЕРЦЯ ЗИЧИМО ЮВІЛЯРАМ МІЦНОГО ЗДОРОВ'Я, ТВОРЧОЇ НАСНАГИ
ТА ОПТИМІЗМУ, НЕЗГАСНОЇ ЕНЕРГІЇ ТА НАПОЛЕГЛИВОСТІ, НОВИХ ТВОРЧИХ ЗВЕРШЕНЬ*

ЮВІЛЕЙ Євгена Федоровича ШНЮКОВА *



Євген Федорович Шнюков — видатний вітчизняний учений у галузі осадових залізних і манганових руд, грязьового вулканізму та металогенічних досліджень донних відкладів Світового океану і внутрішніх морів. Доктор геолого-мінералогічних наук (1966), професор (1970), член-кореспондент АН України (1978), академік АН України (1982), заслужений діяч науки і техніки України (1991). Заступник директора Інституту геологічних наук (ІГН) АН УРСР (1968—1969) та Інституту геохімії і фізики мінералів АН УРСР (1969—1973), директор Інституту геологічних наук і завідувач відділу осадового рудоутворення (1977—1992), директор Національного науково-природничого музею НАН України (1977—2008), директор Відділення морської геології та осадового рудоутворення (з 1992 р.). Лауреат Державної премії УРСР у галузі науки і техніки (1989) та премії імені В.І. Вернадського (1982).

Євген Федорович Шнюков народився 26 березня 1930 р. у м. Архангельську в родині службовця. Середню освіту здобув у м. Одесі. У 1953 р. закінчив геологічний факультет Київського державного університету ім. Т.Г. Шевченка, одержавши диплом із відзнакою за фахом “геолог-геохімік”. З 1953 до 1956 р. навчався в аспірантурі Інституту геологічних наук АН УРСР. Його науковим та ідейним наставником був професор Ю.Ю. Юрк.

Лише незначний період Є.Ф. Шнюков працював науковим співробітником в Інституті мінеральних ресурсів (м. Сімферополь) та Інституті геохімії і фізики мінералів АН УРСР. Основні його наукові та науково-організаційні здобутки одержані в ІГН НАН України. Тут він сформувався як учений, здобув науковий ступінь доктора геолого-мінералогічних наук і розкрився як талановитий організатор. Упродовж 15 років він очолював провідну геологічну устанovu — Інститут геологічних наук НАН України.

З ім'ям Є.Ф. Шнюкова пов'язані багатогранні дослідження процесів седиментогенезу і осадового рудоутворення залізних, манганових та інших руд. Він — творець гіпотези утворення осадових оолітових залізних руд керченського типу, основаної на вирішальному значенні гідродинамічного фактора.

Євген Федорович — знавець геологічної будови і генезису не лише Керченського залізорудного басейну, а й усієї Азово-Чорноморської залізорудної провінції. Цьому регіону присвячені його праці “Мінералогія железорудной формации Керченского бассейна” (1960), “Марган-

* Біографічний матеріал про Є.Ф. Шнюкова запозичено з видання “Відділення наук про Землю Національної академії наук України” // Відп. ред. В.І. Старостенко. — К., 2003. — 272 с.

цево-железные руды Керченского бассейна” (1961), “Генезис киммерийских железных руд Азово-Черноморской рудной провинции” (1965).

Іншим науковим напрямом наукової діяльності Є.Ф. Шнюкова є вивчення ролі грязьових вулканів у процесі формування залізорудних родовищ. Учений звернув увагу на приуроченість залізорудних проявів до вдавлених синклінальних прогинів, які утворились під час псевдовулканічних процесів. На його погляд, із грязьовулканічними процесами, поширеними в Керченсько-Таманській зоні, можуть мати зв'язок і родовища сірки. Результати вивчення проблеми грязьового вулканізму викладені у монографіях “Киммерийские железные руды вдавненных синклиналей Керченского полуострова” (1964), “Грязевой вулканизм и рудообразование” (1971), “Грязевые вулканы Керченско-Таманской области. Атлас” (1986).

Україна — морська держава і тому потребує поглиблення морських геологічних досліджень як внутрішніх морів, так і Світового океану. До такого висновку першим серед геологів дійшов Є.Ф. Шнюков. Морські дослідження, започатковані ще до революції академіком М.І. Андрусовим, Є.Ф. Шнюкову вдалося відновити на новому науковому рівні. Під його безпосереднім керівництвом в Україні було збудовано перше спеціалізоване судно “Геохімік”, яке відкрило шлях більш потужним науково-дослідним суднам (НДС) у Світовий океан. Є.Ф. Шнюков був організатором і керівником першої спеціалізованої геолого-геофізичної експедиції НДС “Академік Вернадський” до Індійського океану, другої спеціалізованої геолого-геофізичної експедиції НДС “Академік Вернадський” до Атлантичного океану, комплексної міжнародної чорноморської експедиції на НДС “Михайло Ломоносов”, експедицій на судах “Професор Колесников” до Атлантичного, Індійського океанів, Чорного моря та ін. На чорноморському шельфі і різних акваторіях Світового океану одержано надзвичайно цінні геологічні матеріали з геологічної будови основних тектонічних структур, петрографії, ендегенної металогенії, генезису та поширення залізо-манганових конкрецій, джерела й шляхи винесення хімічних елементів тощо. Основні результати вивчення шельфу внутрішніх морів і донних відкладів опубліковані в монографіях за участю Є.Ф. Шнюкова “Геологія Азовського моря” (1974), “Геология и металлогения северной и экваториальной частей Индийского океана” (1984), “Металлогенические исследования в морях и океанах” (1987), “Геология и металлогения Тропической Атлантики” (1989), “Тропическая Атлантика. Регион Гвинеи” (1988). Особливо важливу працю Є.Ф. Шнюкова — “Полезные ископаемые Мирового океана” — видано двічі (1974—1979), за неї автор отримав премію ім. В.І. Вернадського. Восьмитомне видання “Геология шельфа СССР” (1981—1986) Є.Ф. Шнюков як головний редактор та редактори томів були удостоєні Державної премії УРСР у галузі науки й техніки.

Професор Є.Ф. Шнюков — автор, співавтор і редактор понад 550 наукових праць. Він проводить велику педагогічну діяльність. Його курс “Геологія моря і корисні копалини” був прочитаний у Краснодарському, Сімферопольському, Львівському і Київському університетах, що сприяло підготовці молодих фахівців для геологорозвідувальних робіт на шельфі морів. Під науковим керівництвом Євгена Федоровича підготовлено понад 30 кандидатів і докторів геолого-мінералогічних наук. Є.Ф. Шнюков — активний популяризатор геологічних знань з мінералогії, морської геології та корисних копалин. Він автор таких цікавих книг, як “Полуостров сокровищ” (1973), “Железорудные конкреции Мирового океана” (1981), “Черное море” (1985), “Мир минералов” (1986, 1991), “Катастрофы в Черном море” (1994), “Пираты Черного моря” (1995), “Сокровища и загадки” (1995), “Опасное Черное море” (2000), “Минеральные богатства Черного моря” (2004), “Минералы и мир” (2008).

*Президія і Рада УМТ,
редколегія “Затисок Українського мінералогічного товариства”*

ЮВІЛЕЙ Петра Михайловича Білоніжки



У травні 2010 р. виповнилося 75 років відомому вченому в галузі мінералогії і геохімії, кандидату геолого-мінералогічних наук, доценту кафедри мінералогії Львівського національного університету (ЛНУ) імені Івана Франка, почесному членові Українського мінералогічного товариства, дійсному членові товариства ім. Шевченка Петрові Михайловичу Білоніжці. Його науково-педагогічній діяльності — 50 років

Народився Петро Білоніжка 28 травня 1935 р. у с. Вишнівчику Перемишлянського району на Львівщині в селянській сім'ї. Початкову освіту здобув у рідному селі, а потім навчався в с. Чемеринцях, що в 7 км від Вишнівчика. У 1945 р. разом з батьками переїхав у Львів, де навчався в середній школі № 8. Після закінчення школи в 1953 р. вступив на геологічний факультет Львівського державного університету, який закінчив у 1958 р. за спеціальністю “Пошуки і розвідка родовищ корисних копалин”.

Після закінчення університету майже рік працював техніком у відділі геофізики Інституту геології корисних копалин АН УРСР (нині — Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України). З 1959 р. працює у Львівському університеті геологом, молодшим науковим працівником, а з 1977 р. — доцентом кафедри мінералогії. У 1972 р. під керівництвом академіка Євгена Лазаренка захистив дисертацію “Геохімія бору, бромю і йоду в калійних відкладах Передкарпаття” і здобув науковий ступінь кандидата геолого-мінералогічних наук. Учене звання доцента кафедри мінералогії йому присвоєно в 1980 р.

За роки педагогічної праці Петро Білоніжка читав лекції студентам з профілюючих курсів і спецкурсів, зокрема з геохімії, геохімії окремих елементів, геохімії ізотопів, геохімії літогенезу, геохімії доквілля, спеціальних методів у геохімії, мінералогії осадових порід, проводив практичні і лабораторні заняття, керував курсовими, науковими і дипломними роботами, навчальними і виробничими практиками студентів.

Його наукова діяльність є багатогранною. Вона охоплює різноманітні питання регіональної, теоретичної, генетичної і прикладної мінералогії та геохімії, історії науки і національно-визвольних змагань у Галичині.

П.М. Білоніжка — автор і співавтор понад 180 опублікованих праць, серед яких навчальний посібник “Геохимия элементов главных подгрупп I—III группы Периодической системы Д.И. Менделеева” (1984, соавт. О. Матковский) і 4 навчально-методичні розробки, 6 монографічних і довідково-інформаційних видань: “Минералы Украинских Карпат. Оксиды, гидроксиды, хлориды, йодиды, фто-

риды” (К., 1995, с соавт.); “Мінерали Українських Карпат. Борати, арсенати, фосфати, молібдати, сульфати, карбонати, органічні мінерали і мінералоїди” (Львів, 2003, зі співавт.); “Євген Лазаренко — вчений, педагог, громадський діяч” (серія “Дрібненька бібліотека”, ч. 8, 2002); “Академік Євген Лазаренко. Нарис про життєвий і творчий шлях, спогади, фотоальбом” (Львів, 2005, співавтори й упорядники О. Матковський, В. Павлишин); довідково-інформаційних видань: “Кафедра мінералогії Львівського національного університету імені Івана Франка (1864—2004)” (Львів, 2004, співавт. О. Матковський, Л. Скакун, Є. Сливко); “Енциклопедія Львівського університету. Геологічний факультет (Матеріали до енциклопедії)” (Львів, 2004, співавт. О. Матковський); “Геологічний факультет Львівського національного університету імені Івана Франка (1945—2005)” (Львів, 2005, співавтори О. Матковський, М. Павлунь, Є. Сливко).

Основний об’єкт досліджень Петра Білоніжки — Карпатський регіон і на-самперед родовища калійно-магнієвих солей Передкарпаття, які є основною мінерально-сировинною базою калійної промисловості в Україні.

В результаті детального вивчення вмісту, розподілу і форм знаходження бору, бромю і йоду в соляних мінералах, калійних рудах і солених глинах учений з’ясував закономірності поведінки цих елементів у процесі галогенезу. На цій основі вивчив умови формування боратів у соляних відкладах, уточнив шкалу нормального вмісту бромю в хлоридах морського походження, побудував нові діаграми залежності бром-хлорного коефіцієнта від мінерального складу хлоридів; з’ясував причини розсіяння йоду в солях. Раніше ці питання теоретично були мало вивчені і викликали дискусії.

Значний інтерес становлять його знахідки і дослідження рідкісних, добре огранених кристалів кайніту, шеніту, чемберситу й мономінеральних виділень леоніту в калійних солях. Серед них чемберсит є першою знахідкою в Україні і другою в світі. Важливе теоретичне значення мають праці, присвячені проблемам походження покладів калійних солей сульфатного типу, післяседиментаційної зміни кристалогідратів, забарвлення солей, походження глауконіту, генезису тонкодисперсних шаруватих силікатів, їх трансформаційного перетворення, природи міжшарової води в гідрослюдах, питанням іонного й доменного ізоморфізму.

Вчений запропонував новий метод вивчення генезису мінералів на основі визначення їх абсолютного віку, висвітлив основні аспекти геохімічної термінології, пояснив залежність форм знаходження хімічних елементів у морській воді від будови їхніх електронних оболонок — положення в Періодичній системі. Принципово важливим є його висновок, що силікати у солеродних басейнах утворюються лише за накладання двох процесів: вулканізму і галогенезу. На основі вивчення біогеохімії йоду дослідник дійшов висновку, що наявність йоду у підземних водах нафтоносних басейнів є показником органічного походження нафти. Чимало наукових праць П. Білоніжки присвячено вивченню глинистих мінералів. Він визначив, що в покладах калійних солей Передкарпаття глинисті мінерали мають переважно теригенне походження (підтверджено визначенням їхнього віку калій-аргоновим методом). Значний інтерес становлять дослідження щодо трансформаційного перетворення монтморилоніту і каолініту через проміжні змішаношаруваті утворення в гідрослюду та хлорит у процесах галогенезу. Принципово новим є висновок про те, що утворення шаруватих силікатів у солеродних та інших седиментаційних басейнах можливе лише тоді, коли в ці басейни надходять продукти вулканізму.

П. Білоніжка — невтомний дослідник історії науки. Вона висвітлена у вищезгаданих інформаційно-довідкових виданнях і статтях, присвячених аналізу

творчої діяльності академіків В. Вернадського, Є. Лазаренка, В. Соболева, професорів І. Верхратського, Г. Піотровського, Д. Бобровника, Д. Резвого, Г. Бойка, доцентів М. Сливка, Л. Колтуна, Е. Янчука та ін.

Учений не байдужий до національних питань в історії науки і культури. Низка його публікацій присвячена вивченню історії національно-визвольних змагань у Галичині, дослідженню подій, пов'язаних з недопущенням І. Франка на посаду доцента кафедри літератури та етнографії, боротьбі українських студентів за українську мову і відкриттю відповідної кафедри у Львівському університеті, аналізу історії української мінералогічної та кристалографічної термінології і перших підручників з мінералогії, виданих українською мовою у другій половині XIX ст.

Добре відома організаторська і громадська діяльність П.М. Білоніжки. Вчений і педагог, учасник численних міжнародних, всесоюзних і всеукраїнських наукових форумів. За його ініціативи й активної участі на геологічному факультеті проведено урочисті академії, присвячені 100-річчю габілітаційної лекції Івана Франка у Львівському університеті (1995); 90-річчю від трагічної загибелі Адама Коцка, який очолював студентів у боротьбі за український університет у Львові (2000) та ін.

Упродовж 20 років (1976—1995) П. Білоніжка — вчений секретар Львівського геологічного товариства, в різні роки — член експертної і методичної комісії, наставник академічних груп студентів, заступник декана з навчально-виховної роботи, голова осередку “Просвіта” геологічного факультету.

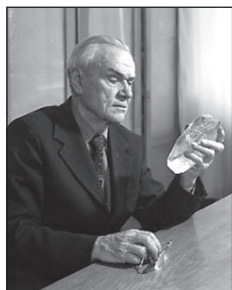
Нині він відповідальний секретар наукового видання “Вісник Львівського університету, серія геологічна”, член редколегії “Мінералогічного збірника”, член редколегії “Енциклопедії Львівського університету”, член вченої ради геологічного факультету, Видавничої ради ЛНУ імені Івана Франка, член Президії Наукового товариства ім. Шевченка.

Петру Михайловичу Білоніжці притаманні працелюбивість, життєрадісність, творчий пошук, скромність і доброзичливість.

Зичимо ювілярові доброго здоров'я, натхненної праці на ниві освіти і науки, нових творчих здобутків і удач.

*Кафедра мінералогії
Львівського національного університету імені Івана Франка,
Президія і Рада УМТ,
редколегія “Записок Українського мінералогічного товариства”*

ДО 105-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ АКАДЕМІКА АН УРСР М.П. СЕМЕНЕНКА, ПОЧЕСНОГО ЧЛЕНА УМТ *



Микола Пантелеймонович Семененко — видатний український учений у галузі планетарної геохімії, походження земної кори і складу мантії, академік АН УРСР (1948), заслужений діяч науки УРСР (1957), академік-секретар Президії АН УРСР (1948—1950), віце-президент АН УРСР (1950—1970), засновник і директор Інституту геохімії і фізики мінералів АН УРСР (1969—1977). Понад 20 років він очолював Радянський комітет Карпато-Балканської геологічної асоціації, а також Український комітет із геологічної кореляції ЮНЕСКО, член радянської делегації на XVII, XIX—XXIII сесіях Міжнародного геологічного конгресу, які відбувались у Москві (1937), Алжирі (1952), Мексиці (1956), Данії (1960), Індії (1964), Чехословаччині (1968). Фундатор та голова Українського республіканського комітету захисту миру (1951—1965).

Микола Пантелеймонович Семененко народився 16 листопада 1905 р. у м. Маріуполі. У 1927 р. закінчив Дніпропетровський гірничий інститут. У 1931 р. очолював Байкальську геохімічну експедицію АН СРСР, де проводив петрографічне вивчення хребта Хамар-Дабан. У 1937 р. захистив докторську дисертацію на тему “Петрографічні дослідження хребта Хамар-Дабан”.

Упродовж 1937—1941 рр. М.П. Семененко — завідувач кафедри, професор Дніпропетровського гірничого інституту. У період Другої світової війни він очолював кафедру Інституту кольорових металів у м. Орджонікідзе (нині м. Владикавказ) (1941—1942), у 1942—1944 — кафедру Іркутського гірничо-металургійного інституту.

У повоєнний період М.П. Семененко — професор Київського університету (1944—1952), завідувач відділу петрографії рудних родовищ в Інституті геологічних наук АН УРСР (1944—1968). Упродовж 1969—1977 рр. був директором Інституту геохімії і фізики мінералів (ІГФМ) АН УРСР. З 1969 р. до 1987 р. завідував відділом геології і геохімії рудних родовищ ІГФМ АН УРСР.

Чільне місце у творчому доробку академіка займають праці, присвячені вивченню магматичних і метаморфічних утворень Українського щита, Криворіжжя, хребта Хамар-Дабан. М.П. Семененко розробив класифікацію та загальну схему еволюції пегматитів України. Результати наукових розробок відображені у його працях “Про базальтові породи порожистого Наддніпров’я (1932), “Петрографические исследования хребта Хамар-Дабан” (1941) і “Петрохимия — основа классификации магматических пород” (1963).

* Біографічний матеріал про М.П. Семененка запозичено з видання “Відділення наук про Землю Національної академії наук України” // Відп. ред. В.І. Старостенко. — К., 2003. — 272 с.

Один з головних напрямів наукової діяльності Миколи Пантелеймоновича — обґрунтування генезису та закономірностей розміщення корисних копалин. Основні ідеї цього напрямку викладені у працях “Геология железисто-кремнистых формаций Украины” (1959), “Геология осадочно-вулканогенных формаций Украинского щита” (1967), “Новий генетичний тип берилієвої мінералізації на Україні” (1969), “Металлогенические эпохи и карта прогноза рудных месторождений УССР” (1958).

М.П. Семененко одним із перших в Україні почав застосовувати радіологічні методи для геохронологічного розчленування докембрію. Результати геохронологічних досліджень автора висвітлені у працях “Геохронология кристаллического фундамента Украины” (1971), “Абсолютный возраст геологических формаций Карпат” (1963), “Геологическая интерпретация данных, полученных при помощи калий-аргонового метода по абсолютному возрасту кристаллических формаций Южных Карпат и Добруджи (Румыния)” (1966), “Геохронология стабилизации докембрийских платформ континентов” (1973).

Глобальне значення має встановлена М.П. Семененком послідовність розростання і стабілізації кори платформ континентів.

Першу в світі геохронологічну схему послідовної стабілізації докембрійських платформ він репрезентував на міжнародному симпозіумі у Швейцарії (1969).

У 1975—1985 рр. М.П. Семененко досліджував проблеми планетарної геохімії, створив киснево-водневу модель Землі, з’ясував походження кори і склад мантиї, геохімію окисованої Землі, баланс стадій розвитку Землі, проблеми мінерального фазового стану в глибинних сферах Землі. Ці питання розкриті в низці його праць: “Геохимическая кислородно-водородная модель Земли” (1974), “Геохимическая модель геосфер Земли и роль водорода и кислорода (1977), “Геохимическая модель геосфер Земли” (1980), “Проблемы глубинного магматизма” (1980), “Геохимия сфер Земли” (1987).

М.П. Семененко зробив вагомий внесок у розвиток мінерально-сировинної бази України, комплексне освоєння корисних копалин та розробку критеріїв їх пошуків. Він запропонував практичне використання магнетитових залізистих кварцитів і нефелінових руд, що значно розширило базу чорних і кольорових металів України.

Багатогранна наукова діяльність ученого впродовж усього життя тісно перепліталась з науково-організаційною, громадською та педагогічною роботою. На посаді віце-президента АН УРСР за його ініціативою були створені нові академічні установи, зокрема Інститут геохімії та геології горючих копалин, Інститут мінеральних ресурсів, Інститут геохімії та фізики мінералів. Він керував створенням наукового містечка у Новобіличах і складанням 20-річного плану розвитку Академії наук УРСР. М.П. Семененко був здібним педагогом. Він керував багатьма кафедрами, був професором багатьох університетів й інститутів, де читав курси з петрографії, корисних копалин, геохімії, мінералогії, геологічної зйомки. Вчений створив велику школу висококваліфікованих фахівців у галузі геології та геохімії рудних родовищ, підготувавши 52 кандидатів і 12 докторів наук.

Микола Пантелеймонович пішов із життя 25 серпня 1996 р., на 91-му році. Його діяльність відзначена багатьма урядовими нагородами і державними преміями. Наукова спадщина вченого налічує понад 600 наукових праць.

*Президія і Рада УМТ,
редколегія “Записок Українського
мінералогічного товариства”*

ДО 100-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ АКАДЕМІКА АН УРСР А.С. БЕРЕЖНОГО, ПОЧЕСНОГО ЧЛЕНА УМТ



Анатолій Семенович Бережної (19.09.1910—15.12.1996) — видатний хімік-неорганік, учений світового рівня в галузі фізико-хімії і технології силікатів, багатокомпонентних систем взагалі. Його наукові інтереси охоплювали природні сполуки — мінерали, а також теоретичні й практичні питання вивчення і освоєння їхніх родовищ. Багато років А.Н. Бережної плідно працював на межі хімії і наук про Землю (насамперед мінералогії) і здобув визнання та щире повагу кількох поколінь українських мінералогів, що відбилося в його обранні почесним членом Українського мінералогічного товариства (V з'їзд, 1991 р.).

А.С. Бережної народився на Полтавщині у с. Остап'є Хорольського повіту (нині — Багачанського р-ну) у родині медичного працівника. Його батько — Семен Іванович, фельдшер, згодом лікар, головний лікар медичних установ Харкова, походив з давнього козацького роду. Анатолій Семенович пишався своїм походженням, але був далекий від національної або іншої обмеженості.

Після закінчення середньої школи в Полтаві Анатолій Семенович навчався в Харківському хіміко-технологічному інституті, який то існував незалежно, то входив до складу Харківського політехнічного інституту (ХПІ, нині — Харківський національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”).

1929 р. до Харкова на чолі групи ленінградських фізиків переїжджає майбутній академік Іван Васильович Обреїмов — перший директор Українського фізико-технічного інституту, що невдовзі стає всесвітньо відомим УФТІ (нині — Національний науковий центр “Харківський фізико-технічний інститут”). Він береться також за підготовку молодих фізиків і організує фізико-механічний факультет у Харківському машинобудівному інституті, який невдовзі стає частиною ХПІ. Талановитий студент А.С. Бережної потрапляє до поля зору І.В. Обреїмова і отримує пропозицію стати фізиком. Анатолій Семенович вагається, але активно протидіють цьому професори-хіміки... і А. Бережної пішов “силікатним” шляхом, але назавжди зберіг дружбу і взаємодію з фізиками розташованого поруч УФТІ.

1932 р. по закінченні інституту Анатолій Семенович дістав призначення до Українського науково-дослідного інституту вогнетривів. Будучи сором'язливою, ні в якому разі не “пробивною” людиною, він, проте, досить швидко долав сходинки наукової кар'єри, що відбиває стрімкий випереджаючий ріст його науково-технічного рівня: науковий співробітник (1936), зав. лабораторією (1938), доктор

технічних наук, професор (1947), заступник директора Інституту з наукової роботи, член-кореспондент АН України (1948), директор Інституту (1955—1966).

В часи Другої світової війни А.С. Бережной був евакуйований на Урал, де працював у 1941—1944 рр. заступником начальника відділу технічного контролю заводу “Магнезит”.

У 1966 р. А.С. Бережной залишає адміністративні пости і працює в системі Академії наук України: очолює створений ним відділ експериментальної мінералогії (Інститут геологічних наук, згодом Інститут геохімії і фізики мінералів АН УРСР — 1966—1970), завідує лабораторією фізичної хімії УФТІ (1970—1975). 1975 р. він повертається до ХПІ, на кафедру технології кераміки, вогнетривів, скла й емалей, у 1975—1984 рр. завідує кафедрою і до останніх днів життя працює на ній професором.

У 1979 р. Анатолія Семеновича Бережного було обрано академіком АН України. Вчений здійснив цикл досліджень з багатокомпонентних систем. Із своїми співробітниками він у різні часи виконав великий обсяг досліджень ділянок систем, важливих для силікатної промисловості, зі створення вогнетривів, завдань петрології, геохімії і мінералогії. Дослідник накопичував й обробляв величезний фактичний матеріал, здобутий у лабораторіях усього світу. На основі цих робіт він установив кількість можливих сполучених взаємних реакцій в оксидних системах залежно від кількості компонентів, вивів кореляційну формулу для визначення кількості можливих елементарних політипів у багатокомпонентних системах та встановив фундаментальну закономірність, що дає змогу визначати температуру субсолідусного стану багатокомпонентних систем, утворених будь-якими компонентами (хімічними елементами, оксидами, солями тощо).

Практичні досягнення А.С. Бережного охоплюють створення нових типів вогнетривів, зокрема для ядерної і космічної промисловості. Він стає найвищим авторитетом з фізичної хімії багатокомпонентних оксидних систем, зокрема вогнетривів, співпрацює у цьому напрямі з найвідомішим ученим, лауреатом Нобелівської премії, академіком М.М. Семеновим, працює його заступником у Міжвідомчій вченій раді з жаростійких сполук. Багато років Анатолій Семенович був членом редколегії і заступником головного редактора журналу “Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы”, членом редакційних колегій журналів “Огнеупоры”, “Український хімічний журнал”.

Мені пощастило спілкуватися з Анатолієм Семеновичем багато років. Уперше я побачив А.С. Бережного у вересні 1962 р. у Сімферополі, в Інституті мінеральних ресурсів (тоді належав Академії наук УРСР), куди він прибув у складі комісії, що перевіряла діяльність цієї установи. Легкий на ходу, засмаглий, енергійний, Анатолій Семенович справляв враження зовсім молодого чоловіка. Як ми невдовзі зрозуміли, ця комісія мала виявити недоліки і, як тоді казали, дати рекомендації для організаційних висновків. Здавалося б, для того не було в той час причин: в активі Інституту — досягнення зі збагачення й оцінки дрібнозернистих титаноцирконієвих розсипищ, відкриття в них дрібних алмазів; розробка методів збагачення руд низки промислових родовищ; створення сучасної лабораторної бази. Втім годі шукати логіку в адміністративній колотнечі. До складу комісії входили відомий науковець із геоморфології, якою Інститут майже не займався, і начальник з Міністерства геології УРСР, який, мабуть, ні в чому не розбирався, але мав великий апломб. Наш відділ, що вирішував питання переважно прикладної мінералогії родовищ рідкісних металів, які були на стадії детальних пошуків чи розвідки, очолював директор Інституту професор Ю.Ю. Юрк, імовірно, — головна мішень для критики. Виконавці доповідали про свої роботи. Високий представник Міністерства, який щоправда, невдовзі пішов зі свого поста, поведився досить зухвало,

перебивав доповідачів, спантелിച്ചуючи їх безграмотними зауваженнями. Наприклад, під час доповіді Є.Я. Марченка про мінералогію і прогностичні ресурси щойно відкритого Покрово-Кирейівського родовища флюориту він сказав: “Что это Вы лепечете про флюорит. Там может идти речь только о плавиковом шпате”. Анатолій Семенович коректно, але рішуче переривав подібні репліки. Він задавав питання по суті, а під час обговорення розкривав значущість отриманих результатів значно глибше, чим це міг зробити доповідач. Ми, молоді мінералоги, були у захваті від його знань і манери вести дискусію. Кажуть, що виступ А.С. Бережного під час обговорення результатів роботи комісії у високих інстанціях Києва “закрив питання” про оргвисновки, й Інститут зміг продовжувати спокійно працювати.

Наступні роки мені час від часу доводилось бачити А.С. Бережного на засіданнях кваліфікаційної вченої ради при геолого-географічному факультеті Харківського університету з приводу захисту дисертацій моїми колегами і друзями. Анатолій Семенович ставився до виконання обов'язків члена ради дуже серйозно. Завжди жваво обговорював мінералогічні роботи, а коли з якихось поважних причин не міг бути на засіданні, то неодмінно надсилав відгук на автореферат.

У 1960—1970 рр. і пізніше на кафедрі мінералогії і петрографії Харківського університету систематично, раз на місяць, провадили засідання Всесоюзного мінералогічного товариства. Анатолій Семенович обов'язково брав у них участь і регулярно виступав із доповідями, які поширювали світогляд слухачів і давали змогу зрозуміти роль і позицію мінералів у світі неорганічних сполук й у Всесвіті взагалі. З цього приводу запам'яталися, зокрема, доповіді “Кварцевоподобные твердые растворы” і “Рождение, жизнь и смерть силикатов”. У першій ученій довів велику поширеність у природі неорганічних сполук, зокрема, важливих для промисловості твердих розчинів із структурою кварцу, близьких за складом до кордіериту. Дуже цікавими були і погляди дослідника на кварц, як на сполуку, що не є чистою фазою системи SiO_2 , а стабілізована домішками води. У другій доповіді А.С. Бережной показав, на якій стадії розвитку планетних систем виникають силікати, як вони еволюціонують і як мають зникати, змінюючись іншими речовинами.

На початку 1966 р. Анатолій Семенович запросив мене з дружиною, Людмилою Іванівною Горогоцькою, фахівцем із структурної кристалографії мінералів, перейти до нього на роботу в щойно створений відділ експериментальної мінералогії в Інституті геологічних наук АН України. Відділ незабаром мав бути переведений до нового Інституту геохімії і фізики мінералів на чолі з академіком М.П. Семененком. Людмила Іванівна влаштувалась на роботу у відділ А.С. Бережного. Я теж залучився до тематики, якою займався Анатолій Семенович, хоча продовжував викладати на кафедрі мінералогії і петрографії Харківського університету і формально був у його відділі дуже короткий час.

Мені з таким керівником досі не доводилося працювати: вражали його ерудиція і глибина розуміння проблем. Він звернув мою увагу на фізико-хімічні методи оцінки умов утворення мінеральних парагенезисів, зокрема за розподілом катіонів у співіснуючих силікатах. Цей напрям тоді досить інтенсивно розвивався в СРСР і за кордоном. Водночас А.С. Бережной застерігав від переоцінки цього методу, зокрема через невизначеність ступеня наближення до рівноваги в природних умовах. Дуже цікаво він розмірковував з різних питань, наприклад, з пробопідготовки: як подрібнювати пробу, якою має бути її маса для визначення певного компонента із заданою точністю і т. п.

Досліджуючи природні парагенезиси мінералів і вивчаючи результати експериментів, я не лише керувався порадами Анатолія Семеновича, а й користувався його прямою допомогою, наприклад, у фізико-хімічних розрахунках.

Анатолій Семенович всіляко підтримував ці роботи, схвально до них ставився, але в питаннях співавторства був, навіть надмірно, делікатним. Якось на пропозицію бути співавтором роботи, виконаної за його задумом і його конкретною допомогою, він відповів: “Я отримав задоволення від того, що робота виконана добре і підтвердила мою думку, але вважати себе її автором це те саме, що з’їсти після обіду ще одну тарілку борщу — зовсім зайве”.

Я вдячний долі за багаторічне спілкування з цією видатною людиною. Багато років ми листувалися, дзвонили один одному. Анатолій Семенович кожен раз попереджав, коли збирався приїхати до Києва, і домовлявся про зустріч. У мене завжди виникали питання, на які, крім нього, ніхто б мені не відповів. Для нього ж наше спілкування, я сподіваюся, було корисним завдяки спрощенню ознайомлення з деякими новинами моєї роботи того часу (метеоритні кратери Землі, їхні породи і мінерали і пов’язані з цим астрономічні проблеми) та інформаційній допомозі в ті “доінтернетівські” часи, коли інформацію розповсюджували через паперові носії, а бібліотеки Києва були дещо багатші за харківські. Вже будучи у дуже поважному віці, Анатолій Семенович звернув увагу на недосконалість твердих розчинів плагіоклазів, наявність розривів у їх змішаності і мав намір урахувати це у своїх фізико-хімічних побудовах. Він попросив мене зібрати відсутню в Харкові літературу з цього питання. Сталося так, що я привіз ці матеріали як раз на урочисте засідання на честь його 85-ліття. Після закінчення офіційної частини заходу Анатолій Семенович відразу запитав мене про перистерити. Я спробував відтягнути бесіду на цю тему. Анатолій Семенович рішуче відхилив пропозицію переходити до неофіційної частини зустрічі, до чого була схильна більша частина присутніх, і в своєму кабінеті на самоті зі мною хвилин двадцять обмірковував питання про недосконалість твердих розчинів плагіоклазів.

Заохпленим наукою, справжнім її лицарем він залишався до останнього дня свого життя. Анатолій Семенович передав своє ставлення до науки, свої конкретні знання учням, підготувавши десятки кандидатів і докторів наук, сотні кваліфікованих інженерів.

Наукові здобутки А.С. Бережного відзначені багатьма урядовими і фаховими нагородами і званнями. Його ім’я присвоєно Харківському державному науково-дослідному інституту вогнетривів. На честь 100-річчя із дня народження А.С. Бережного в Харкові (НТУ ХП) і Полтаві (Полтавський державний педагогічний університет) пройшли міжнародні наукові конференції.

За заповітом А.С. Бережного поховано на 2-му Міському кладовищі Харкова в могилі його матері.

Найважливіші публікації вченого:

Бережной А.С. Кремний и его бинарные системы. — Киев: Изд-во АН УССР, 1958. — 250 с.

Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. — Киев: Наук. думка, 1970. — 544 с.

Бережной А.С. Многокомпонентные силикатные системы // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. — 1975. — 20, № 2. — С. 122—129.

Бережной А.С. Многокомпонентные щелочные оксидные системы. — Киев: Наук. думка, 1988. — 196 с.

Бережной А.С., Питак Я.М., Пономаренко О.Д., Соболев Н.П. Фізико-хімічні системи тугоплавких, неметалічних і силікатних матеріалів. — Київ: НМК ВО Мін-ва вищ. освіти України, 1992. — 171 с.

А.А. ВАЛЬТЕР

**ДО 95-річчя
ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ АКАДЕМІКА АН УРСР
О.С. ПОВАРЕННИХ, ПОЧЕСНОГО ЧЛЕНА УМТ ***



Олександр Сергійович Поваренних — видатний учений у галузі мінералогії і кристалохімії, філософських проблем природознавства. Доктор геолого-мінералогічних наук (1957), професор, член-кореспондент АН УРСР (1969), академік АН УРСР (1973), заслужений діяч науки і техніки України (1975). Голова Ради Українського відділення Всесоюзного мінералогічного товариства (1961—1970). З 1960 р. — завідувач відділу мінералогії і кристалохімії Інституту геологічних наук, з 1969 р. — Інституту геохімії і фізики мінералів АН УРСР. Почесний член Всесоюзного і Українського мінералогічних товариств, дійсний член мінералогічних товариств Великобританії, Ірландії, Франції, Італії, США, Канади, Японії, Німеччини і Польщі. Лауреат Державної премії УРСР у галузі науки і техніки (1983) та премії ім. В.І. Вернадського АН України (1975).

Олександр Сергійович Поваренних народився 3 лютого 1915 р. у м. Петрограді. У 1932 р. вступив до Ташкентського геологорозвідувального технікуму, у 1935 р. — на гірничий факультет Середньоазійського індустріального інституту, який успішно закінчив у 1940 р.

У роки Великої Вітчизняної війни О.С. Поваренних воював на Ленінградському фронті. Після закінчення війни навчався в аспірантурі Ленінградського гірничого інституту під керівництвом професора Д.П. Григор'єва.

До 1960 р. О.С. Поваренних — доцент і професор у Криворізькому гірничорудному інституті, де у 1957 р. захистив докторську дисертацію.

У 1960 р. він переїхав до Києва і до кінця життя працював завідувачем відділу спочатку в Інституті геологічних наук, а потім в Інституті геохімії і фізики мінералів АН УРСР.

Учений узагальнив і проаналізував величезний експериментальний і теоретичний матеріал з мінералогії, на основі якого опрацював новітню теорію кристалохімії мінералів.

Одержані результати опубліковані у монографії О.С. Поваренних “Кристаллохимическая классификация минеральных видов” (1966), яку було видано також у США. За цю працю вчений був удостоєний премії ім. В.І. Вернадського.

* Біографічний матеріал про О.С. Поваренних запозичено з видання “Відділення наук про Землю Національної академії наук України” // Відп. ред. В.І. Старостенко. — К., 2003. — 272 с.

О.С. Поваренних створив кристалохімічну теорію однієї з найважливіших властивостей мінералів — міцності, і одержав головну її формулу. Розглянув також інші властивості мінералів та їх залежність від конституційних особливостей мінералу.

О.С. Поваренних багато уваги приділяв вивченню коливальних спектрів кристалів, переважно мінералів. Він запропонував універсальне рівняння для визначення силової константи, яке дає змогу широко використовувати методи інфрачервоної спектроскопії для вирішення важливих завдань — від теоретичних проблем і ранньої діагностики мінералів до виявлення типоморфних ознак і розробки генетичної мінералогії. Своє бачення майбутнього у вивченні мінеральної речовини вчений виклав у книзі “Мінералогія: прошлое, настоящее и будущее” (1985).

Помер Олександр Сергійович Поваренних 4 березня 1986 р.

*Президія і Рада УМТ,
редколегія “Записок Українського
мінералогічного товариства”*

ПРИВІТАННЯ

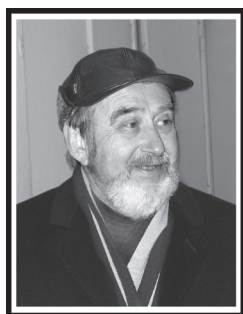
Президія і Рада УМТ, редколегія “Записок УМТ”
сердечно вітають дійсних і почесних членів УМТ —
ювілярів 2010 року:

АЛЬОХІНА Віктора Івановича
АРТЕМЕНКА Володимира Макарівича
АРТЕМЕНКО Ольгу Володимирівну
БАЛАНДЮК Ліну Василівну
БІЛОНІЖКУ Петра Михайловича
БУДЗА Маркіяна Дмитровича
ВОЛОШИНА Олексія Володимировича
ГАЛЕЦЬКОГО Леоніда Станіславовича
ГЛАВАЦЬКОГО Володимира Івановича
ДЕНИСОВА Олега Миколайовича
ДОБРОВОЛЬСЬКУ Тею Йосипівну
ДРАГОМИРЕЦЬКОГО Олександра
Валентиновича
ДУДКА Ігоря Васильовича
ДЯКІВА Василя Олексійовича
ЄВТЄХОВА Євгена Валерійовича
ЗАГНІТКА Василя Миколайовича
ЗІНЧУКА Ігоря Миколайовича
ЗУЗУКА Федора Васильовича
КВАСНИЦЮ Ірину Вікторівну
КОЛТУНА Юрія Володимировича
КОМАРОВУ Аллу Іванівну
КОРНЕСНКА Сергія Віталійовича
КОСОВСЬКОГО Ярослава Олексійовича
КУЩА ОЛЕГА Олександровича
ЛЮБАРСЬКУ Галину Олексіївну
ЛЯХОВА Юрія Васильовича
МАНЧУРА Богдана Зіновійовича
МАСАЛІТІНУ Юлію Михайлівну
МАЦЬКОВА Богдана Васильовича
МЕЛЬНИКА Володимира Никаноровича

МЕРКУШИНА Ігоря Єгоровича
МЯДЗЕЛЯ Володимира Вікторовича
НОСАЛЬСЬКУ Тамару Вікторівну
ПАВЛИШИНА Володимира Івановича
ПАРНИЦЬКОГО Володимира Івановича
ПЕТРУСЕНКО Ірину Юріївну
ПОЛКАНОВА Юрія Олександровича
ПОНОМАРЕНКА Олександра
Миколайовича
ПРИМАЧЕНКА Володимира Васильовича
РАДЧЕНКО Ганну Ігорівну
РОМАНІВ Марію Федорівну
САВА Надію Григорівну
САХНО Богдана Емануїловича
СВОРЕНЯ Йосипа Михайловича
СЄДОВУ Олену Василівну
СЛИВКО Євгенію Мартинівну
СТЕПАНЮКА Леоніда Михайловича
СТОРЧАК Оксану Василівну
ТКАЧУКА Анатолія Михайловича
ФЕДОРОНЧУК Наталю Олександрівну
ЦЬОНЬ Ольгу Василівну
ЧЕРВОНОГО Богдана Григоровича
ЧЕРНИШ Дарію Сергіївну
ЧЕРНИШ Ольгу Геннадіївну
ЧЕРНЯКОВА Олександра Миколайовича
ШИРІНБЕКОВУ Світлану Нурахмедівну
ШНЮКОВА Євгена Федоровича
ЩИРИЦЮ Лідію Дмитрівну
ЯЦЕНКА Германа Михайловича
ЯЦЕНКО Надію Яківну

***Зичимо ювілярам міцного здоров'я
і подальшого творчого злету***

ПАМ'ЯТІ МЕЛЬНИКОВА ВОЛОДИМИРА СТЕПАНОВИЧА



У 2010 р. мінералогічна громадськість України, і без того поріділа, зазнала відчутної втрати. 8 лютого на 72-му році життя пішов від нас відомий учений у галузі структурної мінералогії і фізики твердого тіла, висококваліфікований спеціаліст рентгеноструктурного аналізу, Володимир Степанович Мельников. Пішов на взлеті, хоча розміняв уже восьмий десяток літ. Збирався злетіти ще вище, нарешті оформив свою багаторічну працю у вигляді докторської дисертації. Залишалися дрібниці — тиражування автореферату і прилюдний захист дисертації через місяць. Він переоцінив свої фізичні можливості. Працював над оформленням дисертації і ні на йоту не зменшував поточну роботу. Як провідний науковий співробітник Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка (ІГМР) НАН України відповідав за виконання кількох відомчих тем, був залучений до виконання міжнародних проектів, звітував за договірні роботи. Як керівник лабораторії рентгенофазового аналізу допомагав усім співробітникам інституту вирішувати завдання, посильні для рентгенівських методик.

Дисертація, яку він збирався захищати, була написана давно, але існувала у вигляді підготовленої до друку монографії. Задача полягала в тому, щоб перетворити монографію у дисертацію відповідно до вимог ВАКУ. Ще важче було втиснути її у прокрустове ложе автореферату. Він працював більше, ніж може людина у цьому віці. І серце збунтувалося. Щільний графік роботи не залишав місця для консультацій у кардіолога. Коли звернувся за допомогою — було вже надто пізно. Авторитетного мінералога, надійного товариша, людину щедрої душі ми втратили.

Народився Володимир Мельников 4 серпня 1938 р. на Вінниччині, у сім'ї викладачів-біологів, яка незабаром переїхала до м. Львова. Досі не зрозуміло, чому юнак, який подавав надії з хімії та фізики, вибрав спеціальність геолога. Зате у майбутньому, коли по закінченні навчання у Львівському державному (нині національному) університеті ім. Івана Франка життєві обставини привели його в лабораторію рентгенофазового аналізу при геологічно-

му факультеті, знання з фізики йому дуже знадобилися. В. Мельников став вивчати мінерали, і знання з хімії також виявилися не зайвими. Саме тут, у так званій проблемній лабораторії університету, він захопився науковою роботою, і це захоплення стало сенсом усього його життя.

Наукова спадщина В. Мельникова налічує понад 400 наукових праць, написаних і одноосібно, і в співавторстві з мінералогами, петрологами, фізиками і хіміками. Його наукові інтереси були надзвичайно широкі. Систематична, регіональна і генетична мінералогія, кристалографія і кристалохімія, мінералогічне картування, петрологія і рудоутворення, надпровідні властивості мінералів і структура синтетичних надпровідників, алмазні плівки і надтверді мінерали, мінерали метеоритів, мантії, териконів, цементу і шиферу.... Легше перелічити ті об'єкти, якими він не займався. У кожен проблему він вникав глибоко і дуже часто це забирало більше часу, ніж планувалося. Неодноразово чув дорікання у свій бік за порушення графіків здачі матеріалу, однак ніякі графіки не могли змусити його принести в жертву якість.

Серед розмаїття наукових проблем, які роз'язував В. Мельников, були три, над якими він працював найбільше, найдовше і найглибше. Першими були шаруваті силікати з шарами різного складу. Їх дослідження завершилося захистом кандидатської дисертації на тему: "Некоторые вопросы кристаллохимии и минералогии смешаннослоистых силикатов" (1974). Втім і пізніше він неодноразово повертається до вивчення цих складних мінералів.

Друга проблема пов'язана з польовими шпатами. Морфологія, механізм утворення, еволюція і генетичне значення інверсійних двійників лужних польових шпатів склали основу монографії, якій він віддав більшу частину свого наукового життя. Роботу на тему "Кристаллохімічна і генетична природа інверсійних двійників лужних польових шпатів" він подав до захисту на здобуття наукового ступеня доктора геологічних наук. Поза сумнівом, він був найавторитетнішим спеціалістом в Україні з питань мінералогії лужних польових шпатів, одним з небагатьох дослідників такого рівня у світі.

Третя проблема на перший погляд зовсім не пов'язана з мінералогією. Останні десятиліття, спільно зі співробітниками інших академічних інститутів, Володимир Степанович успішно працював у галузі кристалохімії високотемпературної надпровідникової кераміки. Він дослідив залежність критичних параметрів відомих надпровідникових сполук від їх структури. Подібність структури надпровідникової кераміки до структури мінералу перовськіту дала змогу йому провести пошук мінеральних видів з надпровідними властивостями серед мінералів з аналогічною структурою.

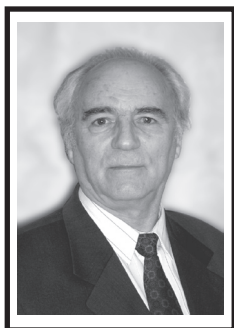
Роботу в ІГМР (тоді Інститут геохімії та фізики мінералів АН УРСР) В. Мельников розпочав зі створення лабораторії кристалохімії та структурного аналізу при відділі регіональної та генетичної мінералогії, якій на той час очолював академік АН УРСР Євген Лазаренко. З того часу і до останніх днів він був формальним і неформальним завідувачем лабораторії. Завдяки його старанням, умінню й енергії лабораторія в технічному і науковому аспектах досягла високого рівня і зберегла його, попри всі економічні негаразди. Лабораторія успішно функціонує й нині і сподіваємося, що не знизить свій рівень надалі, як пам'ятка неординарному вченому, для якого наука була понад усе.

В останні місяці життя Володимир Степанович був повний сил і задумів. Ніщо не віщувало біди. Попереду великий обсяг роботи зі словаками з дослідження Ві-Те-мінералізації у Карпатському регіоні, налагодження наукових контактів з геологами Польщі, організація міжнародної конференції пам'яті

Й. Морозевича, захист докторської дисертації, підготовка монографії про унікальність Азовського рідкіснометалевого родовища і багато іншого. Наш, мінералогів, обов'язок — завершити хоча би частину ним задуманого. Співробітниками відділу регіональної і генетичної мінералогії вже підготовлено до друку бібліографічний довідник праць Володимира Степановича, який налічує 423 роботи. Не менше півсотні з них ми відшукали без нього. На черзі — підготовка монографії “Азовське родовище багатих руд рідкісних металів та перспективи пошуків аналогів”, в основу якої ляжуть звіти за науково-дослідні роботи, виконані за його участі і під його керівництвом. Дуже сподіваємося, що спільними стараннями побачить світ його монографія про двійникування в лужних польових шпатах, яку він планував захищати як докторську дисертацію. Це буде дань нашої поваги талановитому вченому, непересічній людині, колезі, з яким працювали пліч-о-пліч майже 40 років. Це наша шана і пам'ять про нього.

*Співробітники відділу регіональної та генетичної
мінералогії ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України*

ПАМ'ЯТІ ПОПІВНЯКА ІВАНА ВАСИЛЬОВИЧА



Колектив геологічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка з глибоким сумом повідомляє, що 9 серпня 2010 р. після тривалої і важкої хвороби помер доктор геологічних наук, професор кафедри геології корисних копалин Іван Васильович Попівняк.

41 рік плідної наукової і навчально-виховної діяльності тісно пов'язаний з Львівським університетом, у якому він пройшов шлях від студента до професора. І.В. Попівняк — відомий фахівець у галузі геології і термобарогеохімії, зокрема досліджував фізико-хімічні умови формування родовищ золота та алмазів, розробляв пошуково-оцінювальні критерії зруденіння, розробив методологію та методи прикладної термобарогеохімії — нового наукового напрямку в геології, займався вивченням проблеми сучасної теорії рудогенезу, а саме ролі фракціонування мінералоутворювальних флюїдів у рудогенеруючих палеосистемах тощо. Крім того, Іван Попівняк досліджував флюїдодинаміку у розривних структурах та вплив геологічних чинників на стан здоров'я населення Львівщини і Закарпаття, а також процеси сучасного мінералоутворення (травертиноутворення) у зонах розломів.

Народився Іван Попівняк 7 жовтня 1941 р. у с. Кваси, Рахівського р-ну, Закарпатської обл. Середню освіту здобував у школах сіл Кваси і Ясіня.

Після закінчення середньої школи Іван Васильович ризикнув поступати в морехідне училище в Мурманську. Однак прибувши на місце і побачивши реалії життя моряків, він зрозумів, що це не його покликання, повернувся додому в с. Кваси. Після цього був призваний на строкову військову службу. Повернувшись зі служби, працював інструктором з туризму в м. Рахів.

Рішення пов'язати своє життя з геологією Іван Васильович прийняв, прочитавши книжку В.О. Обручева "На краю Ойкумени".

У 1964 р. вступив на геологічний факультет Львівського державного університету (ЛДУ). Після закінчення навчання в університеті 1969 р. Іван Попівняк працював інженером науково-дослідного сектору (НДС) ЛДУ (1969—1971), молодшим науковим співробітником НДС ЛДУ (1971—1977), старшим науковим співробітником науково-дослідної частини ЛДУ (1977—1981), завідувачем лабораторії прикладної термобарогеохімії (1981—1999).

У 1977 р. захистив кандидатську дисертацію в ЛДУ на тему "Термобарогеохимические условия минералообразования, поисково-оценочные критерии и прогнозирование оруденения в Кедровском рудном районе (Западное Забайкалье, зона БАМ)". У 2002 р. на спеціалі-

зованій вченій раді Львівського національного університету імені Івана Франка (ЛНУ) захистив докторську дисертацію на тему “Фізико-хімічне моделювання флюїдодинамічних рудогенеруючих палеосистем та прогнозування пов'язаного з ними зрудення (на прикладі родовищ золота)”.

На педагогічній роботі з 1992 р. з 2001 р. працював на посаді доцента кафедри корисних копалин. У 2002 р. І.В. Попівняку присвоєно вчене звання доцента, з 2003 р. працював на посаді професора кафедри корисних копалин. Читав такі основні лекційні курси: “Теоретична термобарогеохімія”, “Прикладна термобарогеохімія”, “Методи термобарогеохімії”, “Геологія корисних копалин”, “Корисні копалини України”, “Мінерально-сировинна база України”, “Екологія видобутку і переробки корисних копалин”.

У науковому доробку Івана Васильовича є понад 120 наукових праць, зокрема монографія “Термобарогеохімія золота” (співавтори Ю.В. Ляхов, М.М. Павлунь, А.В. Пізнюр, 1995 р.) та курс лекцій “Прикладна термобарогеохімія” (співавтор С.І. Ціхонь).

У 1970—1980-х роках І.В. Попівняк разом з іншими співробітниками геологічного факультету (Л.І. Колтуном, А.В. Пізніуром, Ю.В. Ляховим, Ю.П. Дорошенком та ін.) проводив термобарогеохімічні дослідження у межах Центрального Казахстану, Узбекистану, України.

У 1981 р. на геологічному факультеті Львівського університету створено Лабораторію прикладної термобарогеохімії, завідувачем якої був Іван Попівняк. У той час він плідно працював з Є.М. Лазьком, Ю.В. Ляховим, Ю.П. Дорошенком, М.М. Павлуном, Н.І. Мязь та ін. І. Попівняк був начальником термобарогеохімічних експедицій у Східному Забайкаллі, Північній Бурятії, Західному Прибайкаллі, Ленській провінції, Східному Саяну, Якутії, Казахстані, Середній Азії, Архангельській обл., Приазов'ї, на Кіровоградщині, Донбасі, в Карпатах тощо. Саме на той період припадає його найактивніша експедиційна та аналітична діяльність, результати якої відобразились у написаних численних звітів, статей, а пізніше докторської дисертації.

З набуттям Україною незалежності І.В. Попівняк повністю спрямував свої зусилля на дослідження та вивчення золоторудних родовищ України. Разом з колегами він досконало дослідив особливості формування гідротермальних родовищ України, таких як Юріївське, Майське, Сауляк, Великобанське та ін.; розкрив низку фізико-хімічних ознак (температура, тиск, характер гетерогенізації мінералоутворювальних флюїдів тощо) процесів мінералоутворення, їхню стадійність, розробив пошуково-оцінювальні критерії. Результати цих досліджень використовують на практиці для нарощення потенціалу мінерально-сировинної бази держави.

І.В. Попівняк був активним продовжувачем відомої львівської термобарогеохімічної школи і під його керівництвом захищено три кандидатські дисертації (С.І. Ціхонь, Т.О. Павлюк, П.С. Папарига). Він залишив після себе велику когорту учнів (П.М. Ніколенко, Т.П. Олійник, С.І. Ціхонь, О.В. Костюк, В.П. Марусяк, Л.М. Гопко, В.В. Школка, А.І. Городечний, С.Я. Кріль та ін.), які продовжують працювати у руслі ідей свого вчителя.

Варто виокремити активну діяльність Івана Васильовича в Малій академії наук (Україна). Його учні були неодноразовими переможцями Всеукраїнського конкурсу — захисту науково-дослідницьких робіт з геології (А.І. Городечний, 2002; С.Я. Кріль, 2005). За вагомий особистий внесок у розвиток обдарованої молоді, значні успіхи у справі виховання інтелектуального творчого потенціалу юних науковців, залучення їх до науково-дослідницької роботи І.В. Попівняк двічі нагороджений почесною грамотою Міністерства освіти і науки України (2003, 2005).

І.В. Попівняк був членом Українського мінералогічного товариства, Наукового товариства імені Шевченка (НТШ), членом редколегій наукових видань: Мінералогічного збірника та Вісника Львівського національного університету, серія геологічна; членом спеціалізованих учених рад із захисту кандидатських і докторських дисертацій, членом навчально-методичної ради геологічного факультету ЛНУ.

Іван Васильович був учасником багатьох геологічних і термобарогеохімічних форумів: XII Міжнародного симпозіуму з флюїдних включень (Варшава, Польща), IX Міжнародної конференції з термобарогеохімії (Александров, Росія, 1999), 3-ї Міжнародної конференції “Мінерали Карпат” (Угорщина, 2006), 2-ї Центральноєвропейської мінералогічної конференції (Польща, 2008) та ін.

Іван Васильович Попівняк був людиною великої, щирої і мудрої душі, завжди готовий прийти на допомогу іншому, незалежно від його регалій і становища в суспільстві чи науці. Сам безмежно закоханий у життя, в геологію, у свій Карпатський край, в Україну, найбільше любив, шанував і розумів саме таких закоханих людей. Живучи і працюючи у Львові, він серцем завжди був у рідних Квасах, у карпатських горах, про які говорив: “Гори — це для мене рай, де моя душа вільно дихає”. Він започаткував традицію сходження студентів I курсу і викладачів на Говерлу, заохотив до цього декого з нас.

В науці Іван Васильович був наполегливим і цілеспрямованим. Його девіз — “Досягти мети не завдяки, а всупереч”. В будь-якому товаристві це була людина мудра, проста і толерантна. Саме таким він нам запам'ятався.

Світла пам'ять про професора Івана Васильовича Попівняка назавжди залишиться в серцях його колег і учнів.

Геологічний факультет Львівського національного університету імені Івана Франка, його випускники, колеги та учні Івана Васильовича: Д. Возняк, Ю. Галабурда, В. Квасниця, Г. Кульчицька, І. Наумко, С. Ціхонь, А. Городечний, С. Кріль

**ДОПОВНЕННЯ
ДО СПИСКУ ДІЙСНИХ ЧЛЕНІВ УМТ**

ДІЙСНІ ЧЛЕНИ

Українського мінералогічного товариства

(Доповнення)

**КИЇВСЬКЕ ВІДДІЛЕННЯ
(керівник — А.А. Вальтер)**

Сурова Віра Миколаївна (1981). Головний фахівець Державного гемологічного центру України. Експертиза, викладання курсу “Атестація і експертна оцінка напівдорогоцінного каміння”.

Стрижалко Вадим Едуардович (1965). Топограф НТЦ “Енергозв’язок”. Топографія.

**ЛЬВІВСЬКЕ ВІДДІЛЕННЯ
(керівник — О.І. Матковський)**

Баландюк Ліна Василівна (1960). Пров. інж. ІГГК НАН України. Седиментологія, літологія і палеогеографія.

Сидор Юрій Васильович (1961). Інж. ІГГК НАН України. Мінералогія, нафтогазова геологія.

**Президія і Рада
Українського мінералогічного товариства
повідомляють про організацію VIII з'їзду
УКРАЇНСЬКОГО МІНЕРАЛОГІЧНОГО ТОВАРИСТВА,
проведення якого передбачається восени 2011 р.**

Основна тема з'їзду —

***“Мінералогія України сьогодні:
проблеми, досягнення, перспективи”***

- До участі в роботі з'їзду запрошуються члени УМТ, науковці, освітяни, геологи-практики, аспіранти, студенти.
 - Заявки для участі у з'їзді та матеріали просимо надсилати до 1 березня 2011 р. на адресу: 03680, м. Київ, пр-т Акад. Палладіна, 34, Українське мінералогічне товариство, e-mail — umtjournal@igmof.gov.ua. Заявка має містити: прізвище, ім'я, по батькові; місце праці (навчання); посада, науковий ступінь, учене звання; координати для зв'язку (адреса, телефон, e-mail); назва доповіді; форма доповіді (усна, стендова).
 - Матеріали слід надавати українською мовою у друкованому (2 примірники) та електронному варіантах. Обсяг — до 4 сторінок машинопису, шрифт Times New Roman Сур, 12 pt через 1,5 інт. Береги: нижній, верхній, лівий — 20 мм, правий — 10 мм. Таблиці та рисунки (у форматах tif, jpeg, не менше 300 dpi) подавати окремими файлами. Наявність електронного варіанта матеріалів обов'язкова.
 - Додаткова і поточна інформація про з'їзд повідомлятиметься керівникам відділень і осередків Українського мінералогічного товариства.
-



О. МАТКОВСЬКИЙ, В. ПАВЛИШИН, Є. СЛИВКО. Основи мінералогії України: підручник. — Львів: Видавн. центр Львів. нац. ун-ту ім. Івана Франка, 2009. — 856 с.

Підручник написано відповідно до програми Міністерства освіти і науки України. Він містить передмову, сім розділів і післямову. Висвітлено головні віхи історії мінералогії України та сучасний стан регіонально-мінералогічних досліджень, особливості геологічної будови, корисні копалини та мінералогічне районування України, наведено характеристику найважливіших мінералів, розглянуто особливості деяких видів нетрадиційної мінеральної сировини та мінералогічні аспекти утилізації техногенної сировини.



ВОЛОДИМИР ПАВЛИШИН (до 70-річчя від дня народження). Матеріали до наукової біографії й бібліографії. Спогади мінералога. Львівський період. — К., 2009. — 150 с.

Книга висвітлює науково-організаційну діяльність професора В.І. Павлишина, відомого вченого в галузі регіональної, генетичної та прикладної мінералогії. У хронологічному порядку наведено бібліографію тематично диференційованих праць В.І. Павлишина, публікації про його життя та творчість. Завершується книга публіцистичною працею "Спогади мінералога. Львівський період".

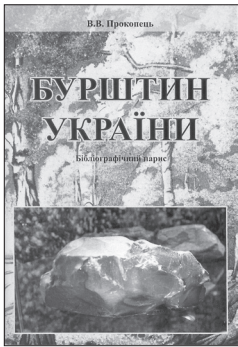
Для науковців, педагогів, усіх, хто цікавиться історією мінералогії, внеском мінералогів у розвиток цієї фундаментальної науки. Матеріали подано в авторській редакції.



Є.Ф. ШНЮКОВ, Є.О. КУЛІШ, Г.М. ОРЛОВСЬКИЙ, В.Б. КОВАЛЬ, Б.Ф. МЕЛЬНИЧЕНКО, В.О. КРАЮШКІН, В.О. СІНІЦІН, К.Г. СУЦУК, В.А. КУТНІЙ, В.О. СТЕПАНОВ. Ванадій у породах та рудах України / Відп. ред. акад. Є.Ф. Шнюков. — Київ: ВМГОР, 2009. — 216 с. (рос. мовою).

У книзі, що написана колективом фахівців з різних організацій НАН України, розглянуто можливості скупчення ванадію на території України (Український щит, Керченський залізорудний басейн, північний захід Донбасу, нафтові родовища України), оцінено перспективи їх освоєння, розглянуто також типи промислових родовищ ванадію та його рудний потенціал.

Для спеціалістів-геологів, працівників планувальних установ і бізнесменів.



В.В. ПРОКОПЕЦЬ. Бурштин України: бібліографічний нарис. — К., 2009. — 78 с.

Видання є першим в Україні путівником з наукової, науково-популярної літератури, а також періодичних видань та Інтернет-джерел, в яких розглянуто питання складу, властивостей, походження, видобутку та галузей застосування бурштину-сукциніту й викопних смол в Україні. Усього охоплено 365 найменувань джерел, присвячених бурштину.

Для спеціалістів у галузі пошуків, розвідки, розробки родовищ бурштину, а також усіх, хто цікавиться питаннями археологічних знахідок, обробки та використання "сонячного каменю".



Є.Ф. ШНЮКОВ, В.А. КУТНІЙ, О.М. РИБАК. Камінь ночі. — К.: ВМГОР НАН України, 2009. — 64 с. (рос. мовою).

Це науково-популярне видання про камінь ночі (така поетична назва гагату в деяких літературних джерелах) — історія вивчення і освоєння доволі відомого виробного каменю, його характеристика. Описано родовища гагату (зокрема кримські) та сфери його використання.

Для широкого кола читачів — любителів каменю, геологів, краєзнавців.

УДК 548.549.761.34

І.В. КВАСНИЦЯ¹, В.Т. СКОБІН²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
03022, м. Київ, вул. Васильківська, 90

² Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ, пр-т Акад. Палладіна, 34

ІСТОРІЯ ВОЛНІНУ

Волнін — морфологічний різновид призматичних кристалів бариту, індикаторною ознакою яких є значне видовження уздовж осі [001], водночас здебільшого із незначним розвитком уздовж осі [100]. Трапляється в окремих місцях Берегівського горбогір'я в Україні (Східні Карпати: рудопрояви Берегове, Мужієве) і декількох рудопроявах Спішсько-Гемерського рудогір'я в Словаччині (Західні Карпати: Бетліяр, Красногорське Підграддя — Красна Горка, Рожнава, Дрнава). Названий в 1820 р. Й. Йонасом за прізвищем директора фабрики галунів у с. Мужієве на Закарпатті А. Вольного (Andreas Wolny (1759—1827), див. фото на третій сторінці обкладинки). Варіанти назв різновиду німецькою та англійською мовами: wolnyn, wolnyne, volnyn, volnyne.

Майже два століття тому такий барит уперше був установлений на теренах тодішньої Австро-Угорської імперії в Карпатах, а саме у 1817 р. кристали цього мінералу К. Габерле (K.C. Haberle) помилково описав як шпатоподібні кристали гіпсу [12]. Вони були знайдені в алунітовій породі в Карпатах, проте точне місце знаходження не вказано. Дещо пізніше А. Вольний надіслав подібні зразки з ріолітових туфів біля с. Мужієве для дослідження професору хімії Будапештського університету Й. Йонасу (J. Jonas).

У той час А. Вольний працював директором фабрики галунів у с. Мужієве. А. Вольний народився в м. Банська-Шт'явниця (нині Словаччина), у 1776—1779 рр. навчався на філософському факультеті Будапештського університету, був відомим натуралістом, тривалий час працював у церковно-приходській і загальноосвітніх школах як учитель і директор, був також репетитором, помер і похований у с. Мужієве (фотографія А. Вольного, його біографічні та деякі історичні дані запозичені із книги Г. Паппа [14]).

Й. Йонас описав отримані кристали як новий мінеральний вид і назвав його на честь А. Вольного волніном [13]. Це

були стовпчасті чотиристоронні кристали сіро-білого, жовтувато-білого чи блідо-жовтого кольору, напівпрозорі чи добре прозорі, з добре вираженою спайністю у трьох різних площинах, важкі і дещо твердіші, ніж кристали бариту. Й. Йонас вважав, що це сульфат невідомого лужного металу, подібного до барію чи стронцію. Й. Йонас також вивчав подібні видовжені вздовж [001] кристали “нового мінералу” з інших тодішніх австро-угорських рудопроявів (нині Словаччина). Тільки в 1822 р. французький дослідник Ф. Бедан (F.S. Beudant), який подорожував Карпатами, встановив, що волнін — це морфологічний різновид кристалів бариту [9].

Перші кристалографічні дослідження волніну виконав у 1860 р. мінералог і кристалограф, професор Віденського університету А. Шрауф (A. Schrauf) [18]. Він вивчав волнін з декількох карпатських проявів (у тім числі з Мужієвого). У 1876—1913 рр. подальші кристалографічні дослідження волніну із нинішніх словацьких і українських рудопроявів продовжили І. Сечкай (I. Szecskay) [19], А. Шмідт (A. Schmidt) [15, 16] та А. Франзенау (A. Franzenay) [11]. Особливо детально вивчав морфологію мужіївського волніну А. Шмідт. Ще скрупульозніше досліджували кристали закарпатського волніну (рудопрояв Берегове) львівські мінералоги і кристалографи А.А. Вартересевич і Г.Л. Піотровський у 1951 р. [2]. У 1992 р. В.М. Квасниця і В.М. Крочук [4] описали фантоми кристалів волніну із рудопрояву Берегове.

На третій сторінці обкладинки журналу зображені деякі типові кристали закарпатського волніну, які вивчали такі дослідники: рис. 1 (рудопрояв Мужієве) — А. Шрауф; рис. 2 (рудопрояв Мужієве) — А. Шмідт; рис. 3 (рудопрояв Берегове) — А.А. Вартересевич і Г.Л. Піотровський; рис. 4 (рудопрояв Берегове) — В.М. Квасниця і В.М. Крочук. Слід також згадати, що дані стосовно кристаломорфології закарпатського волніну можна знайти також у роботах Е.І. Вульчина [3], В.З. Бартошинського [1], О.І. Матковського зі співавторами [6] та інших дослідників.

Якщо проаналізувати кристалографію карпатського волніну за даними цих дослідників, то єдине, що об’єднує всі кристали, — це їх видовження вздовж осі [001]. Набір простих форм і розвиток їх граней може бути різним як на головках кристалів, так і у вертикальному призматичному поясі [001]. Відповідно, розвиток кристалів уздовж осей [100] і [010] різний (від ізометричних у цьому перерізі до плескатих по [100]). Це можна простежити на кристалах волніну не тільки із різних карпатських проявів, а й з ріолітових туфів поблизу с. Мужієве (див., наприклад, рис. 1, 2 на третій сторінці обкладинки). Достатньо сказати, що більшість із перелічених дослідників карпатського волніну опублікували від 1—3 до 9—12 різних рисунків його кристалів, які можна вважати морфологічними типами кристалів волніну, тобто локальні умови кристалізації мінералу продукують дещо різну морфологію волніну. Найпоширенішими і добре розвиненими формами на кристалах волніну є {210}, {110}, {100}, {001}, {010}, {011} і {111}. Близький набір простих форм мають “напівволніни” з рудопрояву Мужієве, кристали яких видовжені за двома напрямками — [001] і [010] (див., наприклад, кристал на третій сторінці обкладинки (рис. 6) і нижній кристал на четвертій сторінці обкладинки). Ще простіші за морфологією (з невеликим набором простих форм, особливо на головках кристалів) реальні кристали закарпатського волніну показані на першій сторінці обкладинки (рудопрояв Берегове), кристал на рис. 5 (рудопрояв Берегове) — на третій та їх друзі на ріолітовому туфі — на четвертій сторінках обкладинки (середні фото). Подібний словацький волнін (рудопрояв Красногорське Підграддя — Красна Горка) показано вверху на четвертій сторінці обкладинки (фото запозичено із книги [20]).

Навіть з такого короткого огляду кристалографії карпатського волніну можна дійти висновку, що в термін “волнін” різні дослідники вклали неідентичну його кристалографію. Спільним для цих кристалів є їхнє видовження

вздовж осі [001] за певного набору простих форм. Така морфологія є відносно рідкісним проявом для кристалів цього мінералу, якщо спиратися на дані низки детальних публікацій про кристалографію бариту (див., наприклад: [7, 8, 10, 11, 17]). Кристали бариту з таким видовженням знайдені в різних місцях світу [11]. Правда, багато із цих знахідок були зроблені пізніше відкриття волніна, тому така назва морфологічного різновиду бариту має право на існування.

Причина видовження кристалів бариту вздовж осі [001] поки що чітко не встановлена. Одним із важливих чинників впливу на такий розвиток кристалів бариту можна вважати температуру утворення мінералу. Очевидно, волнін є найбільш низькотемпературним утворенням серед баритів Закарпаття (за даними публікацій [5, 6] його кристали ростуть за температури не вище 60—100 °С), проте детальні термобарогеохімічні дослідження мінералу поки що не проведені.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Бартошинский В.З.* Типоморфные особенности барита месторождений и рудопроявлений Украины // Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. — Киев, 1989. — 18 с.
2. *Вартересевич А.А., Пиотровский Г.Л.* Кристаллографические исследования закарпатского “волніна” // Минерал. сб. Львов. геол. об-ва. — 1951. — № 5. — С. 37—49.
3. *Вульчин Е.І.* До мінералогії Берегівського району Закарпатської області // Научные работы студентов геологического факультета Львовского ун-та. — 1949. — Вып. 2. — С. 25—31.
4. *Квасниця В.Н., Крочук В.М.* Новые данные по кристалломорфологии минералов Украины // Минерал. журн. — 1992. — **14**, № 6. — С. 62—74.
5. *Лазаренко Е.К., Лазаренко Э.К., Барышников Э.К., Малыгина О.А.* Минералогия Закарпаття. — Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1963. — 614 с.
6. *Матковский О.И., Бартошинский З.В., Грицик В.В., Шклянка В.М.* Новое в минералогии барита Береговского месторождения // Минерал. журн. — 1982. — **4**, № 6. — С. 62—73.
7. *Самойлов Я.В.* Материалы к кристаллографии барита // Тр. Моск. об-ва естествоиспытателей. — 1902. — **16**, № 1. — С. 105—263.
8. *Франк-Каменецкий В.А.* Внешняя форма кристаллов барита в связи с их атомным строением // Учен. зап. Ленингр. гос. ун-та. Сер. геол. наук. — 1952. — Вып. 2. — С. 32—60.
9. *Beudant F.S.* Voyage mineralogique et geologique en Hongrie pendant l’annee 1818—1822. Three vols. — Paris: Verdier. — P. 457.
10. *Braun F.* Morphologische, genetische und paragenetische Trachtstudien an Baryt // Neues Jahrb. Mineral. — 1932. — **65A**. — P. 173—222.
11. *Goldschmidt V.* Atlas der Kristallformen. — Heidelberg, 1913. — B. 1. Tafel 140—184.
12. *Haberle K.C.* Über die ächten ungarischen Alaunstein // Hesperus. — 1817. — **19**. — S. 145—149; **20**. — S. 165—167.
13. *Jonas J.* Ungarns Mineralreich Orycto-geognostisch und topographisch dargestellt. — Budapest: Hartleben, 1820. — 415 s.
14. *Papp G.* History of minerals, rocks and fossil resins discovered in the Carpathian region. — Budapest: Hungar. nat. history museum, 2004. — 216 p.
15. *Schmidt A.* Wolnyn von Muzsaj // Termrajzi Fü. — 1879. — **3**. — S. 13—15, 25—37.
16. *Schmidt A.* Wolnyn von Kraszna Horka varalja // Termrajzi Fü. — 1879. — **3**. — S. 168—182, 259—301.
17. *Schneer C.J.* Morphological basis for the reticular hypothesis // The Amer. Mineralogist. — 1970. — **55**. — P. 1466—1488.
18. *Schrauf A.* Krystallographisch-optische Untersuchungen über der Identität des Wolnyn mit Schwerspath // Sitzungsber. kais. Akad. Wiss. Wien, Math.-Naturwiss. Kl. — 1860. — **39**, № 2. — S. 286—298.
19. *Szecskey I.* Krystalytani vizsgalatok a Betleri wolnynon // Ertek. Termtud. Korebol. Budapest. — 1876. — **7** (9). — P. 2—27.
20. *Udubasha G., Duda R., Szakall S. et al.* Minerals of the Carpathians. — Prague: Granit, 2002. — 479 p.