

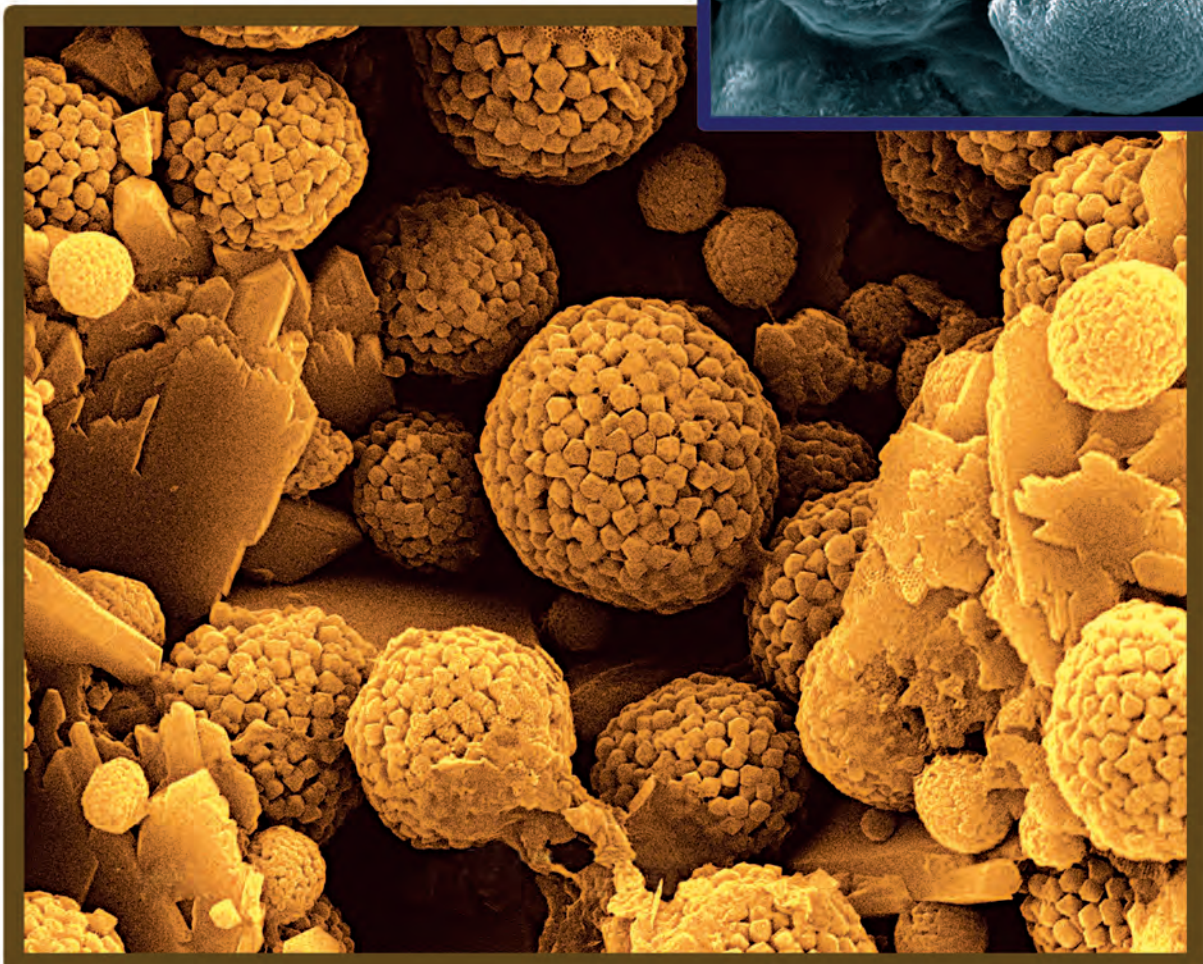
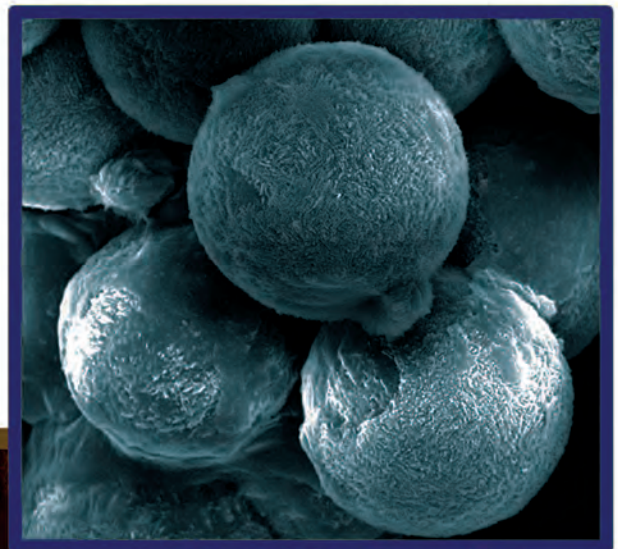
ISSN 0204-3548

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ MINERALOGICAL JOURNAL

(UKRAINE)

ТОМ 32
2010

1



***Редакційна колегія та редакція "Мінералогічного журналу"
вітають головного редактора журналу,
директора Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України,
член-кореспондента НАН України
Олександра Миколайовича ПОНОМАРЕНКА
з нагоди його 60-річчя***



*Успіхів Вам,
шановний Олександрє Миколайовичу,
в усіх ввірених справах!*

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

Головний редактор
О.М. ПОНОМАРЕНКО (Україна)

О.Б. Бобров (Україна)
Е.Я. Жовинський (Україна)
В.М. Загнітко (Україна)
В.М. Квасниця (Україна)
С.Г. Кривдік
заступник головного редактора (Україна)
Є.О. Куліш
заступник головного редактора (Україна)
Г.О. Кульчицька
відповідальний секретар (Україна)
А.А. Маракушев (Росія)
І. М. Наумко (Україна)
В.І. Павлишин
заступник головного редактора (Україна)
О.М. Платонов (Україна)
Е.В. Соботович (Україна)
Л.М. Степанюк (Україна)
Г. Удубаша (Румунія)
В.С. Урусов (Росія)
В.М. Хоменко (Україна)
Є.Ф. Шнюков (Україна)
Р.Д. Шхаулін (Нідерланди)
М.П. Щербак
заступник головного редактора (Україна)
М.П. Юшкін (Росія)

Завідуюча редакцією
Н.Р. Калмикова

Редактори
А.І. Радченко, В.В. Матросова

АДРЕСА РЕДАКЦІЇ

03680 Київ-142, проспект Академіка Палладіна, 34
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
редакція "Мінералогічного журналу"
тел. (38044) 424-02-42
Факс (38044) 424-12-70
E-mail: igmr@igmof.gov.ua

EDITORIAL BOARD

Editor-in-Chief
O.M. PONOMARENKO (Ukraine)

O.B. Bobrov (Ukraine)
V.M. Khomenko (Ukraine)
S.G. Kryvdik
Deputy Editor-in-Chief (Ukraine)
G.O. Kulchytska
Secretary-in-Chief (Ukraine)
E.O. Kulish
Deputy Editor-in-Chief (Ukraine)
V.M. Kvasnytsya (Ukraine)
A.A. Marakushev (Russia)
I.M. Naumko (Ukraine)
V.I. Pavlyshyn
Deputy Editor-in-Chief (Ukraine)
O.M. Platonov (Ukraine)
R.D. Schuiling (The Netherlands)
M.P. Shcherbak
Deputy Editor-in-Chief (Ukraine)
E.F. Shnyukov (Ukraine)
E.V. Sobotovych (Ukraine)
L.M. Stepanyuk (Ukraine)
G. Udubaşa (Rumania)
V.S. Urusov (Russia)
N.P. Yushkin (Russia)
V.M. Zagnitko (Ukraine)
Ed.Ya. Zhovynsky (Ukraine)

Head of the Editorial Staff
N.R. Kalmykova

Editors
A.I. Radchenko, V.V. Matrosova

EDITORSHIP ADDRESS

34, Palladina Prospect, 03680, Kyiv-142, Ukraine
Tel. (38044) 424-02-42
Fax (38044) 424-12-70
E-mail: igmr@igmof.gov.ua

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації
видане Міністерством юстиції України Серія КВ № 12859-1743 ПР

Друкується за постановою редакційної колегії журналу

Комп'ютерна верстка В.Г. Веденської

Здано до набору 08.02.2010. Підп. до друку 5.03.2010. Формат 60×84/8. Папір. офс. № 1. Гарн. Ньютон.
Друк офсетний. Умов. друк. арк. 12,0. Тираж 300 прим. Зам. 2588.

Оригінал-макет виготовлено та тираж видруковано ВД "Академперіодика" НАН України,
01004 м. Київ-4, вул. Терещенківська, 4

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 544 від 27.07.2001 р.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ

НАУКОВО-ТЕОРЕТИЧНИЙ ЖУРНАЛ
ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 р.
ВИХОДИТЬ 4 РАЗИ НА РІК

Том 32, № 1, січень–березень, 2010

ЗМІСТ

Мінералогія

- SHPAK A.P., BRIK A.B., DUDCHENKO N.O., PONOMARENKO O.M., KARBOVSKIY V.L., IVANITSKIY V.P., RAZUMOV O.M. Properties of Nanoscale Magnetically Ordered Particles of Iron Oxides and Hydroxides, Synthesized by Different Technologies 5
- ТАРАН М.М., ОХАШІ Х., ЛАНГЕР К., ВИШНЕВСЬКИЙ О.А. Оптико-спектроскопічні дослідження природних і штучних Cr³⁺-вмісних клінопіроксенів за високих значень тиску. 14
- ПЛАТОНОВ А.Н., КРАВЧЕНКО Г.Л. Оптико-спектроскопическое исследование железистых хлоритов из метасоматически измененных пород Западного Приазовья. 27
- MELNIKOV V., JELEŇ S., BONDARENKO S., BALINTOVÁ T., OZDIN D., GRINCHENKO A. Comparative Study of Bi-Te-Se-S Mineralizations in Slovak Republic and Transcarpathian Region of Ukraine. Part 2. Crystal Chemistry and Genesis of Layered Bi-Tellurides 38
- ФЕДОРЕНКО Ю.Г., РОЗКО А.Н., ТУРЕНКО О.Ч., ДЯЧЕНКО Е.В. Водопоглощение каолинит-полимерными композитами 45
- ПАВЛЮК О.В., КВАСНИЦЯ В.М., КИСЛЮК В.В., ПАВЛЮК В.М. Самородна платина в породах Чемерпільської структури (Середнє Побужжя) 50

Петрологія

- МИТРОХИН А.В., ОМЕЛЬЧЕНКО А.Н., АНДРЕЕВ А.А. Петрология и формационная принадлежность габбро-долеритов Рудня-Базарской интрузии (Волынский мегаблок Украинского щита). 57
- АРТЕМЕНКО Г.В., САМБОРСКАЯ И.А., ДЕМЕДЮК В.В., СТЕЦЕНКО М.Е. Генетические особенности кислых магматических пород в Сорокинской зеленокаменной структуре (Приазовский мегаблок Украинского щита) 67
- ЯНЧЕНКО В.П. Тектонофаціальна характеристика ультраметаморфічних порід Уманського блоку Українського щита 74

Геохімія

- КУРАЄВА І.В., САМЧУК А.І., СОРОКІНА Л.Ю., ГОЛУБЦОВ О.Г., ВОЙТЮК Ю.Ю. Розподіл важких металів у ґрунтах південнополіських ландшафтів Києва та приміської зони. 77

Дискусії, критика, бібліографія

ПОНОМАРЕНКО О.М., НАУМКО І.М. "Основи мінералогії України" — перший сучасний україномовний підручник з регіональної мінералогії	91
КУЛИШ Е.А., ПОНОМАРЕНКО А.Н. Прогнозирование проявлений полезных ископаемых на основе геолого-геофизических моделей шовных зон Украинского щита	95

Хроніка

ЩЕРБАК М.П., СТЕПАНЮК Л.М., ХОМЕНКО В.М., ЧЕРНИШ Д.С. Олександр Миколайовичу ПОНОМАРЕНКУ — 60	97
АНЦИФЕРОВ А.В., ПОНОМАРЕНКО А.Н., СТАРОСТЕНКО В.И., ГЕЙЧЕНКО М.В., КОЗАР Н.А., КРИВДИК С.Г., КУЛИК С.Н. К 70-летию Евгения Михайловича ШЕРЕМЕТА	99
ВОЗНЯК Д., НАУМКО І., ГАЛАБУРДА Ю., КУЛЬЧИЦЬКА Г. Світлої пам'яті Володимира Антоновича КАЛЮЖНОГО (06.08.1922—24.10.2009)	102
Пам'яті Володимира Степановича МЕЛЬНИКОВА	105

Наші автори	107
--------------------------	-----

MINERALOGICAL JOURNAL (UKRAINE)

SCIENTIFIC-THEORETICAL JOURNAL · FOUNDED IN SEPTEMBER, 1979 · 4 ISSUES PER YEAR · KYIV

Vol. 32, No 1, January–March, 2010

CONTENTS

Mineralogy

- SHPAK A.P., BRIKA B., DUDCHENKO N.O., PONOMARENKO O.M., KARBOVSKIY V.L., IVANITSKIY V.P., RAZUMOV O.M. Properties of Nanoscale Magnetically Ordered Particles of Iron Oxides and Hydroxides, Synthesized by Different Technologies 5
- TARAN M.M., OHASHI H., LANGER K., VISHNEVSKY A.A. High-Pressure Electronic Absorption Spectroscopy of Natural and Synthetic Cr³⁺-Bearing Clinopyroxenes. 14
- PLATONOV A.N., KRAVCHENKO G.L. Optical Spectroscopic Study of Ferroan Chlorites from Metasomatically Altered Rocks in Western Peri-Azovian Area 27
- MELNIKOV V., JELEŇ S., BONDARENKO S., BALINTOVÁ T., OZDIN D., GRINCHENKO A. Comparative Study of Bi-Te-Se-S Mineralizations in Slovak Republic and Transcarpathian Region of Ukraine. Part 2. Crystal Chemistry and Genesis of Layered Bi-Tellurides 38
- FEDORENKO YU.G., ROZKO A.M., TURENOK O.CH., DIACHENKO E.V. Water Absorption by Kaolin-Polymer Composites 45
- PAVLIUK O.V., KVASNYTSYA V.M., KYSLIUK V.V., PAVLIUK V.M. Native Platinum in Rocks of the Chemerpil'ska Structure (the Middle Bug Area) 50

Petrology

- MITROKHIN A.V., OMELCHENKO A.N., ANDREEV A.A. Petrography and Rock Association Belonging of Gabbro-Dolerites of the Rudnya-Bazarska Mafic Intrusion (the Volyn Block of the Ukrainian Shield). 57
- ARTEMENKO G.V., SAMBORSKAYA I.A., DEMEDYUK V.V., STETSENKO M.E. Genetic Peculiarities of Acid Magmatic Rocks in the Soroky Greenstone Structure (Peri-Azov Megablock of the Ukrainian Shield). 67
- YANCHENKO V.P. Tectonofacial Characteristic of Ultrametamorphic Rocks of Umansky Block in the Ukrainian Shield 74

Geochemistry

- KURAEVA I.V., SAMCHUK A.I., SOROKINA L.YU., GOLUBTSOV O.G., VOITIUK YU.YU. Distribution of Heavy Metals in the Soils of Southern Polissian Landscapes of Kyiv and Its Suburban Zone 77

Discussions, Criticism and Bibliography

PONOMARENKO O.M., NAUMKO I.M. "Foundations of Mineralogy of Ukraine" — the First Ap-to-Date Manual in Regional Mineralogy Issued in the Ukrainian Language	91
KULISH E.A., PONOMARENKO O.M. Prediction of Mineral Occurrences on the Base of Geologic-Geophysical Models of Suture Zones of the Ukrainian Shield	95

News Items

SHCHERBAK M.P., STEPANYUK L.M., KHOMENKO V.M., CHERNYSH D.S. Olexandr Mykolayovych PONOMARENKO Is 60	97
ANTSIFEROVA A.V., PONOMARENKO O.M., STAROSTENKO V.I., GEICHENKO M.V., KOZAR N.A., KRYVDIK S.G., KULIK S.N. Evgeniy Mykhailovich SHEREMET (On the 70th Anniversary of Birthday)	99
VOZNYAK D., NAUMKO I., GALABURDA YU., KULCHYTSKA G. In Blessed Memory of Volodymyr Antonovych KALYUZHNY (06.08.1922—24.10.2009)	102
In Memory of Volodymyr Stepanovych MELNIKOV	105

Our Authors.	107
---------------------------	-----

UDC 537.6 : 543.428.3 : 543.429.3+54.31+577.1

**A.P. Shpak, A.B. Brik, N.O. Dudchenko, O.M. Ponomarenko,
V.L. Karbovskiy, V.P. Ivanitskiy, O.M. Razumov**

PROPERTIES OF NANOSCALE MAGNETICALLY ORDERED PARTICLES OF IRON OXIDES AND HYDROXIDES, SYNTHESIZED BY DIFFERENT TECHNOLOGIES

The characteristics of nanoscale magnetic-ordered particles, synthesized by different technologies, were determined by the methods of electron transmission microscopy, nuclear gamma resonance spectroscopy and magnetometry. The synthesis conditions in used technologies were close to the conditions that occur at magnetic biominerals formation in the living organisms. The factors that are most considerably affect the phase composition and magnetic characteristics of synthesized nanoparticles were determined. On the background of the obtained results, the possible means for creation of synthetic analogues of biogenic magnetic-ordered particles, localized in brain tissues, were analyzed.

E-mail: abrik@voliacable.com

1. Introduction

It is well known that during last years the interest to nanomineralogy, nanophysics, nanotechnology and other nanosciences are rapidly grow. It happens due to the fact, that nanoscale particles have specific characteristics that are not inherent to the macroscopic particles [13, 14, 16, 20, 21]. Among the objects of nanomineralogy, the special interest is caused by the nanominerals of biogenic origin, which are formed as a result of vital activity of biological objects. It is known that physiogenic biominerals, which formation is programmed by the Nature at genetic level, are the nanominerals definitionally [16, 17]. This specified by the fact, that organic matrix can control the properties of mineral (inorganic) matter only in the case, when size of mineral particles are in the range of nanometers and, accordingly, when the contribution of surface energy to the total energy of particle is essential [16, 17].

Among the biominerals of different types the most interesting for us is biomagnetite which is formed in the organism of humans and other animals [6, 10, 12, 16, 17]. Many scientific works are describing the research of biomagnetite properties and its role in

the functioning of biological objects. In particular, it is believed that birds and fish could orientate in the space by means of biomagnetite [12], and that biomagnetite plays an important role in the brain functioning [6, 16, 17]. It is necessary to solve at least two problems to clarify the mechanisms of biomagnetite functioning as a navigation device and as a system of information saving and processing in brain tissues. First of these problems is associated with the research of properties of nanomagnetite of biogenic origin, and second one — with creation of synthetic analogues of this biominerals.

It is shown in publications [3–7, 16, 17] that biomagnetite, that is localized in the brain tissues has a number of unique properties. In particular, room-temperature macroscopic quantum effects were registered for this object by means of magnetic resonance. It is necessary to note, that known at present time macroscopic quantum effects for other objects are registered only at extremely low ($T = 4.2$ K) or low ($T = 77$ K) temperatures. The research of properties of biomagnetite, that demonstrates the occurrence of room-temperature macroscopic quantum oscillations opens up new possibilities for creation of technical devices for information saving and processing, which would use principles of brain functioning, and also for the study of mechanisms of functioning and disease of this biological tissue [6, 7, 16, 17]. It is

© A.P. Shpak, A.B. Brik, N.O. Dudchenko,
O.M. Ponomarenko, V.L. Karbovskiy,
V.P. Ivanitskiy, O.M. Razumov, 2010

important to underline that for the solving of the applied problems associated with biomagnetite, it is necessary to develop the technologies related to creation of synthetic analogues of this biogenic material. It is shown in the publications [16, 17] that magnetically ordered nanoparticles localized in brain tissues for which the term "biomagnetite" is used, actually are complex multiphase compound on the basis of different iron oxides and hydroxides.

Many different technologies for creation of magnetite nanoparticles are described in the literature, the review of such investigations one can find in the publications [11, 19]. At the same time, there are yet many unsolved problems in this area of knowledge. It is concerned, in particular, both synthesis technologies and research of the properties of nanoparticles that have been obtained by different technologies. The problems concerned with the creation of multiphase magnetic particles that could be considered as synthetic analogues of biomagnetite remain unexplored.

The goals of this work were to investigate the phase composition, size and the magnetic characteristics of magnetically ordered nanoparticles, synthesized by different technologies, and to use the obtained information for the analysis of feasible technologies for creation of synthetic analogues of biogenic magnetic nanoparticles localized in the brain tissues.

2. Studied samples and synthesis technologies

One can assume that the most optimal technologies for synthetic analogues of biomagnetite creation are the technologies with the conditions of nanoparticles formation, which are maximally close to the conditions that are realized during formation of biomagnetite in the living organism. The conditions of the magnetite formation, for example, in bacteria [1], are the following: aqueous medium in which iron (III) oxyhydroxide initially appears in membrane vesicle, after that, one-third of iron (III) ions are reduce to iron (II) by means of intracellular reducing agents (for example, ascorbic acid). It is believed that magnetite is formed by further dehydration of created substance. Thus, it was shown that the oxygen concentration is strongly affecting the process of magnetite biomineralization, namely: the maximal yield of magnetite occurs at the concentrations of oxygen about 1 %. Meanwhile, membrane vesicle, that acts part of restrictor, controls a size and morphology of magnetite particles and also stabilizes the surface of nanoparticles. Notably, the basic conditions for

the biogenic magnetic nanoparticles creation are following: aqueous medium, minimal oxygen concentration, stabilization of particles' surface. Technologies of synthetic magnetic nanoparticles creation, developed in this work, are sufficient for the above-listed conditions.

The following materials were used for the synthesis of nanoparticles: distilled water, concentrated hydrochloric acid HCl, solution of ammonia in water NH_4OH (all — "Chimlaborreactiv"), iron (II) sulfate heptahydrate $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, iron (II) sulfate tetrahydrate $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, iron (III) chloride hexahydrate $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dextran, chitosan, 25 % glutaraldehyde solution $\text{OHC}(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$, glacial acetic acid $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, potassium nitrate KNO_3 , potassium hydroxide KOH, epichlorhydrin, sodium tetrahydridoborate NaBH_4 (all — Sigma-Aldrich), tetraethoxysilane (TEOS) $\text{SiO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, Fluka, ethanol rectifying. All solutions were prepared using distilled water.

In this work the main attention was paid to four samples that were synthesized by different technologies. The first three samples were synthesized by the method of hydrothermal precipitation of iron (II) salt in aqueous medium in the presence of weak oxidant. All manipulations were performed in the nitrogen atmosphere. The reagent solutions (1400 ml of the distilled water, 200 ml of 2.5 M KOH solution, 200 ml of 1 M KNO_3 solution, 200 ml of 1 M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ solution) were mixed quickly in the reaction vessel, the temperature of the reaction mixture was raised up to 90 °C. Time of reaction is 2 hours after the necessary temperature adjustment. After the reaction completing, the created nanoparticles of magnetite were rinsed by an alkali (0.05 M KOH) using the magnetic separation method. Immediately after obtaining of magnetic nanoparticles the 100 ml of 10 % dextran solution in 1 M KOH were added to the nanoparticles' suspension. After 2 hours of these solutions incubation, 100 mg of NaBH_4 were added to the mixture, the mixture temperature was raised up to 50 °C and the incubation under this temperature was continued during 2 hours. After that, 2.5 ml of epichlorhydrin were added dropwise and the mixture was incubated for more 10 hours at the temperature of 50 °C. Thus, magnetic nanoparticles covered by dextran were obtained (sample 1).

Samples 2 and 3 were obtained as follows. All manipulations were performed in the nitrogen atmosphere. The reagent solutions (1400 ml of the distilled water, 200 ml of 1.5 M KOH solution,

200 ml of 2 M KNO_3 solution, 200 ml of 1 M $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ solution) were mixed quickly in the reaction vessel, the temperature of the reaction mixture was raised up to 90 °C. Time of reaction is 2 hours after the necessary temperature adjustment. After termination of the reaction, the created nanoparticles of magnetite were washed by an alkali (0.05 M KOH) using the magnetic separation method. Immediately after obtaining of magnetic nanoparticles the 100 ml of 2 % γ -aminopropyltriethoxysilane solution in 0.05 M KOH were added to the nanoparticles' suspension, the reaction vessel was inserted into the thermostat and incubated at 90 °C during 2.5 hours at weak ultrasonic treatment. The reaction vessel was leaved in the thermostat overnight. After the reaction completing, the created nanoparticles of magnetite were rinsed by distilled water using the magnetic separation method. Thus, the sample 2 was obtained.

After that, the part of obtained magnetite nanoparticles was mixed with distilled water in order to obtain suspension for the next sample synthesis. For this purpose 14 ml of 0.4 M NaIO_4 solution were added to 100 ml of 10 % hydroxyethylstarch solution in water. Mixture was mixed during 2 hours at a room temperature. The obtained mixture of the modified starch was added to 100 ml of solution of modified by γ -aminopropyltriethoxysilane magnetic nanoparticles; a suspension was treated ultrasonically and incubated during 4 hours at a temperature 60 °C. After the reaction completing, the created nanoparticles of magnetite were rinsed by distilled water using the magnetic separation method. Thus, the sample 3 was obtained.

A fourth sample was synthesized by the method of co-precipitation of Fe^{2+} and Fe^{3+} with ammonia in aqueous medium at normal conditions. Stock solutions of 1 M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 2 M $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were prepared as a source of iron by dissolving the respective chemicals in 2 M hydrochloric acid under stirring. Stock solution of 1 M NH_4OH was prepared by dilution of concentrated NH_4OH solution. The reagents solutions (4 ml of 1 M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ solution and 1 ml of a 2 M $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solution) were mixed quickly in reaction vessel, and 50 ml of ammonium solution was added drop-by-drop to reaction mixture under slow mechanical stirring. After the reaction completing, magnetic particles were lightly dispersed using ultrasound dispergator, rinsed three times with distilled water to remove the residual surfactant and unreacted reagents.

25 ml of distilled water were added to the obtained magnetic nanoparticles. After that, 0.1 g of chitosan in 1 % acetic acid and 8,25 g of urea were added to the reaction mixture and this mixture was incubated during 2 hours at 95 °C. After mixture cooling, the obtained magnetic nanoparticles were rinsed three times with distilled water to remove the residual surfactant and unreacted reagents. Thus, the sample 4 was obtained.

3. Methods of experimental investigations of the synthesized nanoparticles

The size and morphology of magnetic nanoparticles were observed by the method of transmission electron microscopy (TEM) using PEM-U (Sumy, Ukraine). At investigation using transmission electronic microscopy method, the samples on the thin film are examined with an accelerated electron beam with the energy of 75 keV. During preparation of the samples for transmission electron microscopy the special facilities were used, that allow to avoid aggregation of nanoparticles. This is very important, because aggregation of nanoparticles prevents to obtain the information about the size of nanoparticles and their size distribution.

The crystal-chemical properties of the state of iron cations in the structure of magnetite and coexisting iron-containing phases, their valency, coordination and distribution on non-equivalent positions, and also the internal magnetic fields on their nuclei were studied by the method of nuclear gamma-resonance spectroscopy (NGR-spectroscopy). NGR-spectra were obtained on the "Wissel" spectrometer (FRG); the source of the emission was ^{57}Co in the matrix of Cr. The spectra processing was carried out with the use of the program which realizes a least-squares method.

Magnetic researches were performed by means of magnetometer with Hall sensor (Kyiv, Ukraine), that is intended for the measuring of hysteresis loop parameters of powder-like isotropic and anisotropic materials by maximum and partial hysteresis cycles. In this device, the measurement of parameters of magnetization curves and hysteresis loops are taking place in the open magnetic circuit. Cylinder-shaped observable sample is introduced to the interpolar space of electromagnet. The differential pair of Hall sensors with the magnetic axes oriented parallel to the vector of electromagnet external magnetic field is located in immediate proximity to the sample. The measuring sensors with such orientation don't respond to the external

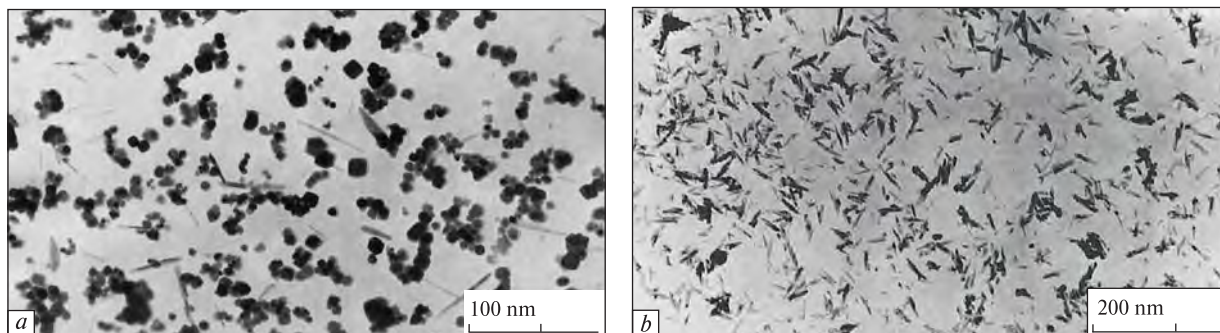


Fig. 1. Electron of micrographs of synthesized nanoparticles: *a* — sample 1; *b* — sample 4.

field, and the origin of measured signal is related only to the sample field component, that is in direct proportion to value of its magnetic moment. The calibration with the use of standard specimen with known saturation magnetization was carrying out for determination of absolute value of magnetic moment (magnetization) of observable samples. The nickel was used as a standard specimen, the saturation magnetization of which is determined with high accuracy ($54.4 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ at a room temperature).

4. Experimental results and discussion

4.1. Transmission electron microscopy. Electron micrographs of synthesized nanoparticles obtained by the method of hydrothermal precipitation of iron (II) salt in aqueous medium in the presence of weak oxidant (*a* — sample 1) and by the method of co-precipitation (*b* — sample 4) are shown on the Fig. 1. The presented microphotographs are show that magnetic nanoparticles obtained by the method of hydrothermal precipitation of iron (II) salt in aqueous medium in the presence of weak oxidant have cubic shape and the mean size of the magnetite core is 30 nm. Magnetic nanoparticles, obtained by the co-precipitation method are elongated and the mean size of the magnetite core of these particles is approximately 100 nm (the mean sizes of magnetite cores of all synthesized nanoparticles are shown in the Table 1). Thus, on

the basis of the obtained results one can conclude, that synthesis of nanoparticles by the method of the hydrothermal precipitation, that is conducted in the oxygen-free atmosphere and at the increased temperature, allows to obtain the cubic-shaped nanoparticles of less size, and synthesis of nanoparticles by the method of co-precipitation, that conducted in oxygen atmosphere and at room temperature results in formation of elongated particles of greater size.

4.2. Nuclear gamma-resonance (NGR) spectroscopy. The NGR-spectra of investigated samples are shown at the Fig. 2, the parameters of these spectra are shown in the Table 2. Spectrum of sample 1 is presented by two sextets of magnetic splitting (Fig. 2, *a*). On the basis of comparison of sextets parameters with literature data [2, 15], the spectrum of sample 1 was related to resonance absorption in magnetite. Thus, the sextet with the greater value of H_{eff} was related to resonance contribution of Fe^{3+} ions in tetrahedral (*A*) positions of magnetite structure, and the sextet with smaller H_{eff} was related to total contribution of Fe^{3+} and Fe^{2+} ions in octahedral (*B*) positions. Inseparability of Fe^{3+} and Fe^{2+} contributions in octahedral sub-lattice is explained by an electronic exchange between them. On the assumption of structural data about quantitative correlation of positions *A* and *B* in the unit cell of magnetite (8 : 16), the ratio of lines areas of series *A* and *B* (S_A / S_B) for magnetite of stoichiometrical composition is 0.5. Deviation of S_A / S_B ratio from this value is related with occurrence of isomorphous substitutions in a structure, with oxidization of Fe^{2+} or with the presence of non-identified admixture phases with the parameters, that are close to the sextets *A* and *B*. Experimentally found value S_A / S_B for a sample 1 is 0.859 that is the evidence of considerable oxidization of octahedral Fe^{2+} cations.

Spectra of samples 2 and 3 (Fig. 2, *b*, *c*) are presented by superposition of three sextets of

Table 1. Descriptions of the synthesized magnetic nanoparticles

Sample	Coverage	Particles size, nm	Saturation magnetization, $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$	M_r / M_s
1	Dextran	30	83	0
2	γ -APS	25	—	—
3	Hydroxyethylstarch	25	73	0
4	Chitosan	100	30	0.17

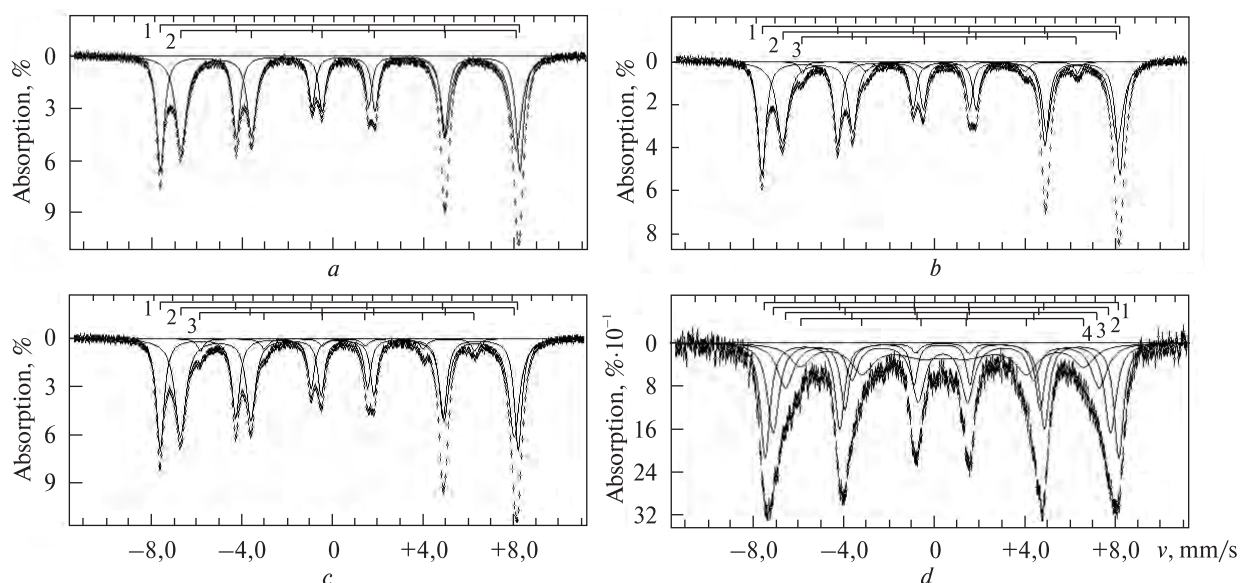


Fig. 2. NGR-spectra of synthesized samples: *a–d* — samples 1–4 correspondingly.

magnetic splitting, two of which, with the greater values of the magnetic splitting, were referred to magnetite by the parameters values. The value of

ratio S_A / S_B in a spectrum of the sample 2 is 0.992 that is the evidence of increasing of iron oxidation degree in its structure in comparison with sample 1.

Table 2. Parameters of NGR-spectra of the synthesized samples

Sample	Iron position	H_{eff} , kOe	I. S.			G	S, %	(S_A/S_B)
			mm/s					
1	<i>Magnetite</i>							
	A-position	491	0.29	0.01	0.35–0.39	46.2	0.859	
B-position	458	0.65	0.00	0.35–0.57	53.8			
2	<i>Magnetite</i>							
	A-position	490	0.29	0.02	0.36–0.41	46.9	0.992	
	B-position	459	0.67	0.01	0.35–0.61	47.3		
	376	0.35	0.25	0.31–0.57	5.8	—		
3	<i>Magnetite</i>							
	A-position	490	0.29	0.01	0.35–0.41	42.6	0.816	
	B-position	457	0.65	0.01	0.37–0.58	52.2		
	376	0.35	0.27	0.37–0.42	5.2	—		
4	<i>Maghemite</i>							
	1	483	0.32	0.00	0.39–0.50	29.5	—	
	2	460	0.33	0.03	0.45–0.62	23.3		
	3	428	0.35	0.03	0.63–0.86	25.8		
	<i>Goethite</i>							
1	388	0.37	0.10	1.11–2.45	24.1			

Note. H_{eff} — effective magnetic field on the iron nucleus; I.S. — an isomer shift relative to the α -iron; Q.S. — quadrupole splitting; G — absorption line half-width; S — relative area of the component. Measurement error: H_{eff} — ± 5 kOe, I. S., Q. S., G — ± 0.03 mm/s, S — ± 5 %.

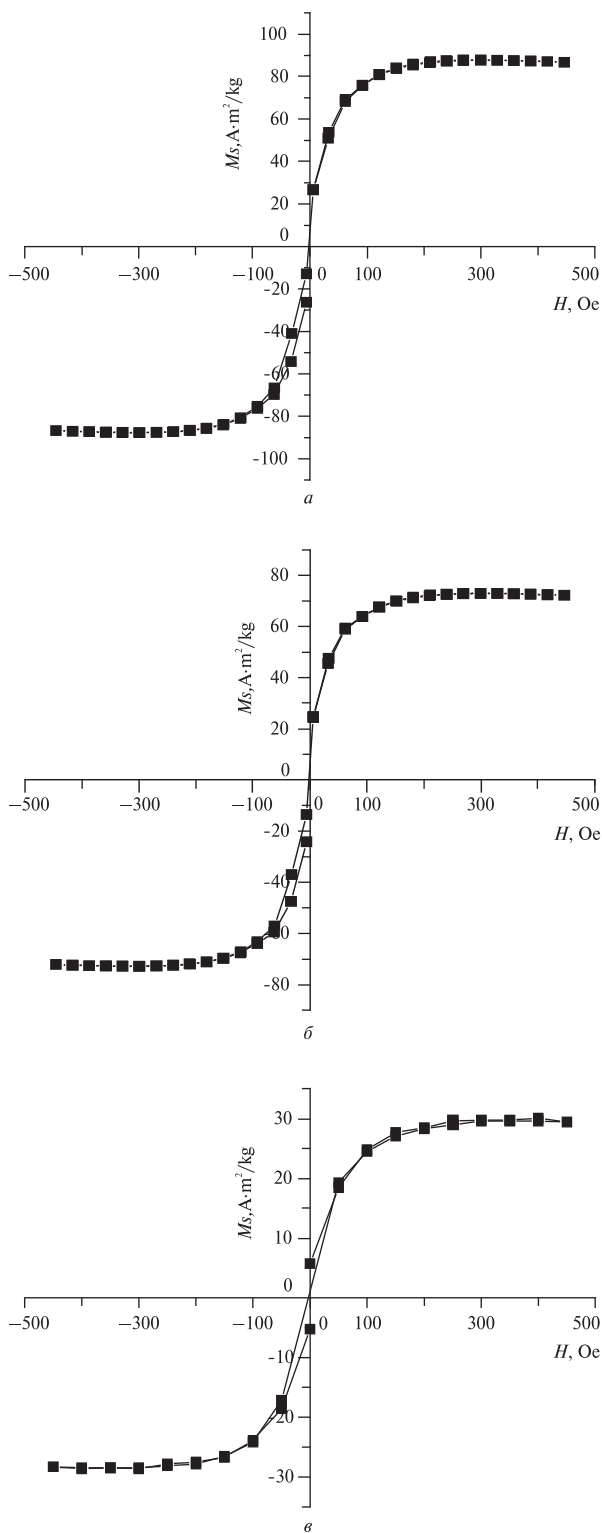


Fig. 3. Magnetization curves for the samples 1 (a), 3 (b), 4 (c).

Third sextet with the minimum value of splitting was related to goethite (α -FeOOH) according to the comparison of its parameters with literature data

[18]. The resonance contributions of goethite to the spectra of samples 2 and 3 are 5.8 % and 5.2 %, correspondingly. The oxidation degree of structural iron in magnetite of the sample 3 is minimum ($S_A / S_B = 0.816$) in comparison with two mentioned above samples.

NGR-spectrum of sample 4 is characterized by significant decrease of resonance absorption and broadening of the spectra lines. The last is the evidence of complex superposition of several resonance sextets in the aggregate spectrum. Spectrum of sample 4 was approximated by four sextets of the magnetic splitting (Fig. 2, d). Three sextets with the high values of H_{eff} (483, 460 and 428 kOe) and total contribution of 78.6 % were referred to the resonance absorption of gamma-quants by the nuclei of Fe^{3+} ions in the structure of maghemite (γ - Fe_2O_3) [18] according to the spectroscopic parameters. The sextet with the minimum value of H_{eff} (388 kOe), with maximal value of the quadrupole splitting and total contribution of 21.4 % was referred to the resonance absorption of Fe^{3+} in the goethite structure. The presence in the spectrum of three components of maghemite could be related with the characteristic properties of the structure of surface layers of nanodispersed particles and their inhomogeneity.

Considerable broadening of resonance lines of goethite one could explain by the watering of its' structure and formation of hydrogoethite which meets the formula α -FeOOH \cdot nH_2O , where n could be in a range from 0 to 0.5. In is necessary to note, that hydrogoethite have antiferromagnetic and weak ferrimagnetic properties. Water and the products of its dehydration could affect the weak ferrimagnetic properties only in the case of formation non-homogeneities in the crystal lattice that are disturbing the collinearity of Fe^{3+} spins. The water in the structure of goethite and structure defects of both iron-containing phases, probably, causes the decreasing of resonance absorption in the spectrum of sample 4.

On the background of the obtained results it is possible to conclude, that synthesis of nanoparticles by the method of the hydrothermal precipitation, that is conducted in the oxygen-free atmosphere allows to obtain magnetite nanoparticles with the small admixtures of goethite (that is formed due to the oxidization of magnetite by oxygen, that was not completely removed from the reaction mixture), and synthesis by the method of co-precipitation, that was conducted in the oxygen atmosphere and at a room temperature resulted in

formation of maghemite particles with the admixtures of goethite.

4.3. Magnetic properties. Magnetic characteristics were experimentally investigated for the samples 1, 3 and 4. Obtained results are shown at the Fig. 3, where the hysteresis curves are figured for the observable samples, and also in the Table 1. It is known, that hysteresis curves are characterized by saturation magnetization (M_s), saturation remanence (M_r) and coercivity (H_c). Analysis of these values, and also the M_r/M_s ratio enables one to make a conclusion about the peculiarities of the magnetic state of observable samples. It is known, that magnetic characteristics of magnetite are determined by its structure. Magnetite has ferrimagnetic properties, as magnetic moments of octahedrally coordinated ions Fe^{2+} and Fe^{3+} are parallel to each other and antiparallel to the magnetic moment of Fe^{3+} ions, that located in the vertexes of tetrahedrons. The hysteresis curves of magnetite nanoparticles are essentially depend on the domain state of these particles [8, 9, 12]. The individual magnetic particles could be subdivided into superparamagnetic, single domain, pseudo-single domain (the presence of coupled single domain states) and multidomain states. By means of the experimentally registered hysteresis curves and its characteristics it is possible to make conclusions about the magnetic state of nanoparticles [9].

From the experimental dependencies, presented on the Fig. 3, it is possible to see that the saturation magnetization could be determined accurately for observable samples and these values are unequal for different samples (Table 1). The different values of saturation magnetization for samples 1 and 3 are conditioned, probably, by the different degree of these samples' imperfection and by the presence in the sample 3 of goethite phase. The essential decrease of the M_s value for a sample 4 is conditioned, probably, mainly by the fact, that the structure of this sample is represented by the maghemite with the high degree of crystal lattice disordering, and also by the presence of goethite phase in this sample. The M_r value could reliably be determined only for a sample 4 (Table 1). The M_r value for a sample 1 is equal to zero, and this value for a sample 3 is very small, that obstructs its measuring. Coercivity H_c for samples 1 and 3 are equal to zero. This value for the sample 4 is not equal to zero, but is very small, that obstructs the experimental determination of its value.

The determination of M_r/M_s ratio is an important test in the differentiation between single- and

multidomain particles. In our case, the shapes of the hysteresis curves of samples 1 and 3 are extremely thin, i. e. $M_r/M_s \approx 0$ that is the characteristic property of superparamagnetic nanoparticles. Superparamagnetic nanoparticles demonstrating very rapid initial increasing of magnetization with the field increasing, then the gradual increasing of magnetization up to saturation is take place. In addition, superparamagnetic particles do not reveal the saturation remanence and coercivity. These characters are present for the hysteresis curves, registered for samples 1 and 3.

The ratio M_r/M_s for sample 4 is approximately 0.17. According to the publication [9], the hysteresis curves for pseudo-single domain particles are characterized by the M_r/M_s values in a range of 0.1–0.5. That is why, it is possible to assume, that nanoparticles of sample 4 are pseudo-single domain. This conclusion is confirmed by the data about the size of sample 4 particles, that was obtained by the method of electron microscopy (100 nm), and also by the data about the composition and structure of these particles, determined by NGR-spectroscopy.

Thus, on the basis of M_r/M_s ratio values, size of magnetic nanoparticles and their phase composition one could make a conclusion about the domain state of the synthesized magnetic nanoparticles. The particles of samples 1 and 3, that were synthesized by the hydrothermal precipitation of iron (II) salt in aqueous medium in the presence of weak oxidant, that have sizes of 25–30 nm and that consist mainly of magnetite are superparamagnetic. Particles of sample 4 that synthesized by the method of co-precipitation, that have sizes of 100 nm and that consist of maghemite and goethite mixture are pseudo-single domain.

5. Conclusion

The obtained experimental results are allowing to analyze the influence of synthesis conditions on the size, phase composition and magnetic properties of synthesized nanoparticles, obtained by different technologies. Comparison of the described above characteristics of synthesized particles with respective characteristics of biogenic magnetic nanoparticles can be the basis for the solving of the problem, associated with development of creation technologies of synthetic analogues of magnetic-ordered particles, localized in the brain tissues. For the decision of these problems, the processes of nanoparticles' formation, which are described above in this work, must be held in the

presence of organic matrix, that is jointly with magnetic-ordered nanoparticles need to form the hybrid organic-mineral nanosystem. The above mentioned information about the dependence of phase composition and magnetic characteristics of nanoparticles from the peculiarities of synthesis technologies could be used to choose the optimal conditions of creation of the synthetic analogues of biominerals. On the background of described above properties of synthetic nanoparticles as well as the properties of biogenic magnetic biominerals, it is possible to assume, that optimal technologies of creation of considered synthetic organic-mineral materials must include the formation of iron hydroxide nanoparticles associated with organic matrix, and then, the transformation of these

hydroxides into iron oxides. Such transformation could be held due to the processes of dehydration and dextroxylation, as well as due to the additional oxidation or reduction of iron ions. The criterion of equivalence of the synthetic hybrid organic-mineral nanosystems to the biogenic magnetic nanosystems localized in brain tissues must be the presence at synthetic materials of the above mentioned coherent effects that are demonstrated by the magnetic nanoparticles of biogenic origin. In conclusion, the following should be mentioned, the creation of synthetic organic-mineral nanomaterials, that demonstrating the unique characteristics of biogenic magnetite, opens up the new possibilities for many fundamental and applied problems' solving.

1. *Basylnsky D.A., Frankel R.B.* Biologically controlled mineralization in prokaryotes // *Revs Miner. and Geochem.* — 2003. — **54**, No 1. — P. 217–247.
2. *Bauminger R., Cohen S. G., Marinov A. et al.* Study of the low-temperature transition in magnetite and the internal fields acting on iron nuclei in some spinal ferrites, using Mossbauer absorption // *Phys. Rev.* — 1961. — **123**, No 5. — P. 1447–1450.
3. *Brik A.B.* Anomalous signals registered by EPR spectrometer in nano-scale particles of organic and mineral components of biominerals // *Mineral. Journ. (Ukraine).* — 2002. — **24**, No 5/6. — P. 29–39.
4. *Brik A.B.* Angular dependencies of anomalous signals registered by EPR spectrometer in mineralized biological tissues // *Ibid.* — 2003. — **25**, No 2/3. — P. 11–21.
5. *Brik A.B.* Nanoscale inorganic particles localized in biological tissues // *STCU : Intern. RD Partnership.* — 2005. — P. 27.
6. *Brik A.B., Shpak A.P., Rozenfeld L.G. et al.* Properties of magnetically ordered mineral inclusions, localized in the brain tissues // *Materials of the Forth Intern. Miner. Sem. "Theory, history, philosophy and practice of mineralogy".* — Syktyvkar, 2006. — P. 24–25 (in Russian).
7. *Brik A., Shpak A., Rozenfeld L. et al.* Anomalous properties of biomagnetics localized in brain tissue and synthetic analogues of the biohybrid systems // *Abstr. of Ukr.-Germ. Symp. on Nanobiotechnology.* — Kiev, 2006. — P. 35.
8. *Davila A.F.* Detection and function of biogenic magnetite : Ph.D. Thesis. — Munchen, 2005.
9. *Hitchhiker's Guide to Magnetism.* Bruce M. Moskowitz // http://www.magneticmicrosphere.com/resources/hitchhikers_guide.php
10. *Kirschvink J.L., Kobayashi-Kirschvink A., Woodford B.J.* Magnetite biomineralization in the human brain // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* — 1992. — **89**. — P. 7683–7687.
11. *Laurent S., Forge D., Port M. et al.* Magnetic iron oxide nanoparticles : synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications // *Chem. Rev.* — 2008. — **108**, No 6. — P. 2064–2110.
12. *Magnetite* biomineralization and magnetoreception in organisms. A new biomagnetism / Eds. J.L. Kirschvink, D.S. Jones, B.J. MacFadden. — New York; London : Plenum Press, 1985. — 907 p.
13. *Mineralogical* intervention into micro- and nanoworld // *Materials of the Intern. Miner. Sem. / Eds. A.M. Askhabov, N.P. Yushkin.* — Syktyvkar : Geoprint, 2009. — 548 p. (in Russian).
14. *Pavlyshyn V.I., Matkovskyy O.I., Dovgyy S.O.* Genesis of minerals. — Kiev : VPC "Kyiv. univ.", 2003. — 672 p. (in Ukrainian).
15. *Romanov V.P., Chechersky V.D.* Influence of nonstoichiometry on the Mossbauer spectra of magnetite // *Fizika tverdogo tela.* — 1970. — **12**, No 6. — P. 1853–1855 (in Russian).
16. *Shpak A.P., Brik A.B., Karbovskiy V.L., Rozenfeld L.G.* Properties of nanoscale particles on the basis of metals localized into biological tissues // *Progress in Physics of Metals.* — 2003. — **4**, No 4. — P. 303–336.
17. *Shpak A.P., Rozenfeld L.G., Brik A.B. et al.* Magnetic resonance of magnetically ordered particles in the brain tissue // *Physiol. Journ.* — 2005. — **51**, No 5. — P. 16–22 (in Ukrainian).
18. *Takada T., Kiyama M., Bando Y. et al.* Mossbauer study of α -, β - and γ -FeOOH // *J. Phys. Soc. Japan.* — 1964. — **19**, No 9. — P. 1774–1779.
19. *Tartaj P., Morales M.P., Veintemillas-Verdaguer S. et al.* Synthesis, properties and biomedical applications of magnetic nanoparticles. *Handbook of Magnetic Materials.* — Amsterdam : Elsevier, 2006. — 403 p.

20. Yushkin N.P., Askhabov A.M., Magomedov M.N. et al. Nanomineralogy. Ultra- and microdisperse states of mineral matter. — SPb.: Nauka, 2005. — 581 p. (in Russian).
21. Yushkin N.P., Pavlyshyn V.I., Askhabov A.M. Ultradisperse state of mineral matter and problems of nanomineralogy // Mineral. Journ. (Ukraine). — 2003. — 25, No 4. — P. 7—31 (in Russian).

G.V. Kurdumov Inst. of Metallophysics of the NAS of Ukraine, Kyiv
 M.P. Semenenko Inst. of Geochemistry, Mineralogy and Ore
 Formation of the NAS of Ukraine, Kyiv

Received 24.12.2009

РЕЗЮМЕ. За допомогою методів електронної трансмісійної мікроскопії, ядерної гама-резонансної спектроскопії та магнітометрії визначені характеристики нанорозмірних магнітовпорядкованих частинок, синтезованих за різними технологіями. У використаних технологіях умови синтезу наближалися до тих умов, які спостерігаються під час формування магнітних біомінералів у живих організмах. Було визначено фактори, що найбільш суттєво впливають на фазовий склад та магнітні характеристики синтезованих наночастинок. На підставі отриманих результатів проаналізовані можливі шляхи створення синтетичних аналогів біогенних магнітовпорядкованих частинок, локалізованих в тканинах мозку.

РЕЗЮМЕ. С помощью методов электронной просвечивающей микроскопии, ядерной гамма-резонансной спектроскопии и магнитометрии определены характеристики наноразмерных магнитоупорядоченных частиц, синтезированных по разным технологиям. В использованных технологиях условия синтеза приближались к тем условиям, которые имеют место при формировании магнитных биоминералов в живых организмах. Определены факторы, которые наиболее существенно влияют на фазовый состав и магнитные характеристики синтезированных наночастиц. На основании полученных результатов проанализированы возможные пути создания синтетических аналогов биогенных магнитоупорядоченных частиц, локализованных в тканях мозга.

УДК 549.621.14

М.М. Таран, Х. Охаші, К. Лангер, О.А. Вишневський

ОПТИКО-СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРИРОДНИХ І ШТУЧНИХ Cr^{3+} -ВМІСНИХ КЛІНОПІРОКСЕНІВ ЗА ВИСОКИХ ЗНАЧЕНЬ ТИСКУ

Вивчено поляризовані оптичні спектри поглинання, зумовлені електронними dd -переходами іонів Cr^{3+} у природному хромдіопсиді, штучно вирощених кристалах космохлору $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ та його літійового аналога — $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ -клінопіроксену, а також вплив гідростатичного стиснення на поведінку дозволених і заборонених за спіном смуг і ліній поглинання ${}^1\text{Cr}^{3+}$. Оцінено величину модуля об'ємного стиснення структурних CrO_6 -октаєдрів і залежність від тиску параметра Рака B , величина якого відображає ступінь іонності-ковалентності зв'язків $\text{Cr}-\text{O}$.

E-mail: m_taran@hotmail.com; haruohashi@hotmail.com

Вступ. Вивчення поведінки піроксенів за високими значеннями тиску (P) представляє значний інтерес, оскільки ці мінерали є важливою складовою верхньої мантії Землі. Хром у вигляді іонів Cr^{3+} входить до структури багатьох мінеральних фаз, що складають мантіїні породи. Його вміст у природних клінопіроксенах дає змогу оцінити PT -умови формування метеоритів, місячних і земних порід, у тому числі під час пошуків алмазів [15]. Структурне і оптико-спектроскопічне вивчення Cr^{3+} -вмісних піроксенів недавно проведено [18] на прикладі штучного космохлору ($\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$). У цій роботі встановлений суттєвий зсув смуг поглинання, що зумовлені електронними переходами в Cr^{3+} , у оптичних спектрах під дією гідростатичного стиснення. Подібний ефект пізніше зафіксовано й у спектрах літійового аналога космохлору — клінопіроксену складу $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ [19]. Однак в обох випадках не вдалося отримати жодних даних щодо модуля пружності CrO_6 -октаєдрів ($k_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{loc}}$) чи впливу тиску на параметр Рака B , що відображає ступінь іонності-ковалентності електронного зв'язку $\text{Cr}-\text{O}$ у кристалічних структурах. Тому цікаво провести подальші дослідження космохлору, які б дозволили оцінити вплив гідростатичного

стиснення на зазначені характеристики — $k_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{loc}}$ і B . До того ж, наскільки нам відомо, ніхто ще не досліджував оптичні спектри природних Cr^{3+} -вмісних клінопіроксенів в умовах високих значень тиску. У нашій роботі наведені результати таких досліджень природного хромдіопсиду, а також штучних Cr^{3+} -вмісних клінопіроксенів складу $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ і $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$.

Опис зразків і деталі експерименту. Забарвлений у густо-зелений колір кристал природного хромдіопсиду із масиву Інаглі (РФ, Якутія) — зр. № 1, згідно з результатами мікрозондового аналізу, має склад $(\text{Ca}_{0,888}, \text{Fe}_{0,051}, \text{Na}_{0,036})_{0,975} \times (\text{Mg}_{0,823}, \text{Cr}_{0,022}, \text{Al}_{0,014})_{0,859} \text{Si}_{2,082} \text{O}_6$. Він був попередньо вивчений в роботі [26] і виготовлений таким чином, що на ньому можна вимірювати спектри оптичного поглинання за трьома напрямками поляризації (Np , Nm і Ng). Для цього дослідження зразок додатково стоншено вздовж напрямків Nm і Ng до 0,65 мм і знову відполіровано з чотирьох боків за допомогою алмазних паст. Остаточну його орієнтацію контролювали в поляризаційному мікроскопі за методом коноскопичних фігур. За нашими оцінками, відхилення від точних напрямків Np , Nm і Ng становило менше 3° .

Для вимірювання неполяризованих спектрів в умовах високого тиску дрібний кристал темно-зеленого хромдіопсиду, зр. № 2, складу $(\text{Ca}_{0,686}, \text{Fe}_{0,040}, \text{Na}_{0,200})_{0,926} (\text{Mg}_{0,866}, \text{Cr}_{0,051},$

© М.М. Таран, Х. Охаші, К. Лангер,
О.А. Вишневський, 2010

Al_{0,012})_{0,929}Si_{2,028}O₆ із гравітаційного концентрату кімберлітової трубки Мир (РФ, Якутія) був виготовлений в розрізі (010) у вигляді тонкої полірованої з обох боків плоскопаралельної пластинки товщиною ~0,05 мм.

Піроксени складу NaCrSi₂O₆ і LiCrSi₂O₆ (зр. № 3 і 4) вирощені за методом твердофазових реакцій з використанням апаратів високого тиску конструкції "белт" і типу пістон-циліндр відповідно. Для цього вихідні реагенти у вигляді порошків Na₂Si₂O₅, Li₂Si₂O₅, Cr₂O₃ і SiO₂ змішували в стехіометричних пропорціях і спікали в платинових капсулах за, відповідно, 6 ГПа/1873 К/24 год і 1,5 ГПа/1373 К/4 дні [16, 17]. Обидва піроксени, NaCrSi₂O₆ і LiCrSi₂O₆, отримані у вигляді дрібних темно-зелених кристалів видовженого призматичного габітусу з добре розвинутими гранями, подібні до описаних у роботі [4]. Візуальне мікроскопічне обстеження дозволило виявити наявність у них значної кількості чорних дрібних твердофазних включень, хаотично розподілених у кристалічній матриці. Мікрозондовий аналіз показує їх переважно хромовий склад. Найімовірніше, це — залишки стартового реагенту Cr₂O₃. Склад власне кристалічної матриці суттєво відрізняється від ідеального: після перерахунків у середньому це Na_{1,096}Cr_{0,858}Si_{2,080}O₆ і LiCr_{0,928} × Si_{2,050}O₆ (в останньому випадку вміст літію не визначали, а формально прийняли за стехіометричний). Сканування по кристалах показує, що концентрація Si залишається практично незмінною, тоді як значення вмісту Na і Cr дещо змінюються, показуючи при цьому про-

тилежні тренди, тобто за збільшення вмісту Na концентрація хрому знижується і навпаки.

Вирощені кристали NaCrSi₂O₆-клінопіроксену були довжиною ~50 μм і в поперечнику ~20 μм, тоді як кристали LiCrSi₂O₆-клінопіроксену — значно меншими, ~30 і ~10 μм відповідно. Відповідно до їх габітусних форм і за допомогою методу коноскопічних фігур з обох клінопіроксенів були виготовлені по дві поліровані з двох боків тонкі плоскопаралельні пластинки в розрізах (010) і (001), що дало можливість вимірювати оптичні спектри поглинання в усіх трьох поляризаціях E||Np, E||Nm і E||Ng. Для вимірювання спектрів за високих значень тиску із зр. № 3 виготовлено поліровану пластинку довільної орієнтації (приблизно паралельну осі c) товщиною ~0,01 мм.

Оптичні спектри поглинання вимірювали за допомогою оригінального мікроспектрофотометра, конструкція якого описана, наприклад, у роботі [28]. Для отримання надвисокого гідростатичного тиску використано камеру з алмазними ковадлами, детально описану в роботі [11]. Всі умови спектроскопічних вимірювань і калібрування тиску були подібними до описаних у роботі [28]. Спектри аналізували шляхом їх розкладання на компонентні криві за допомогою програми Peakfit 4.11 (Jandel Scientific). Короткохвильовий край поглинання апроксимували сумою гаусових і лоренцевих кривих, форму компонентних смуг поглинання приймали за чисту гаусіану.

Результати та їх обговорення. Природний хромдіопсид. Поляризовані спектри природно-

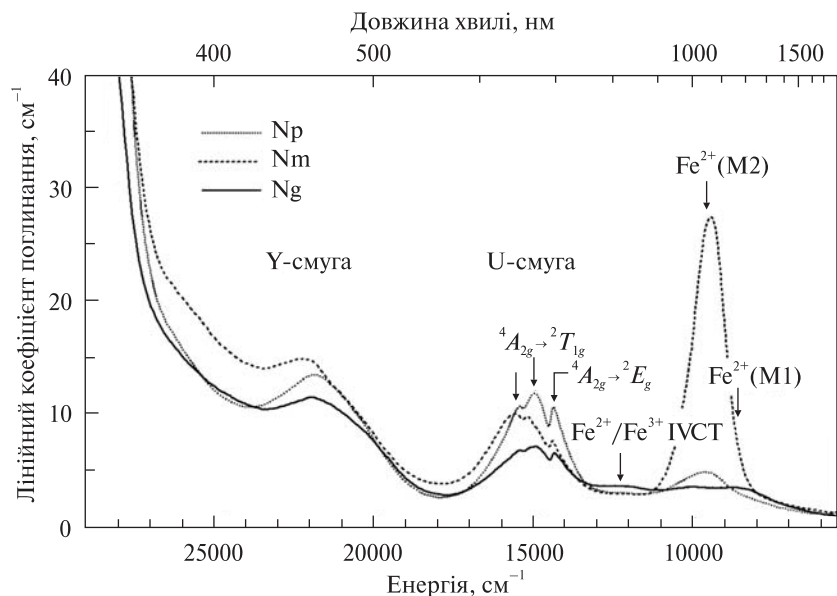


Рис. 1. Поляризовані оптичні спектри поглинання природного хромдіопсиду (зр. № 1)

Fig. 1. Polarized spectra of natural clinopyroxene, sp. # 1

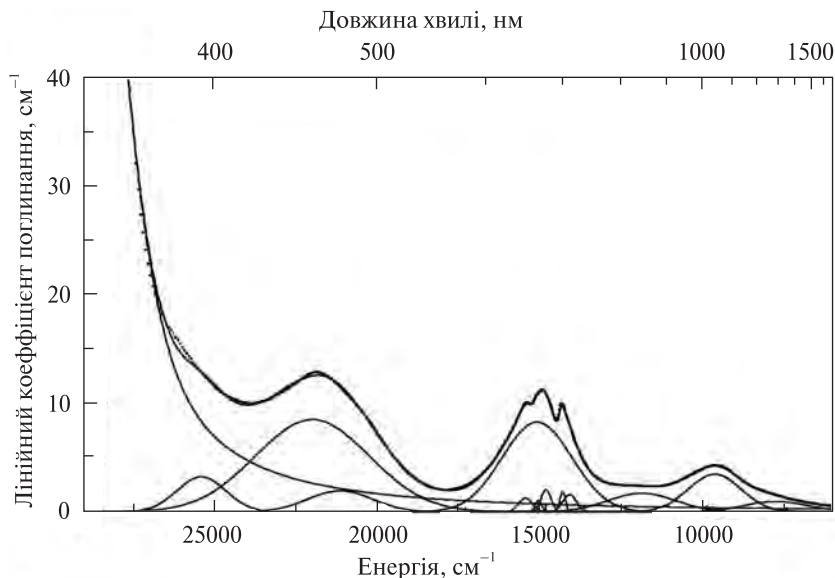


Рис. 2. Результат розкладання на компонентні криві *Np*-поляризованого спектра природного хромдіопсиду (зр. № 1)

Fig. 2. Results of the curve-fitting of the *Np*-polarized spectrum of natural clinopyroxene, sp. # 1

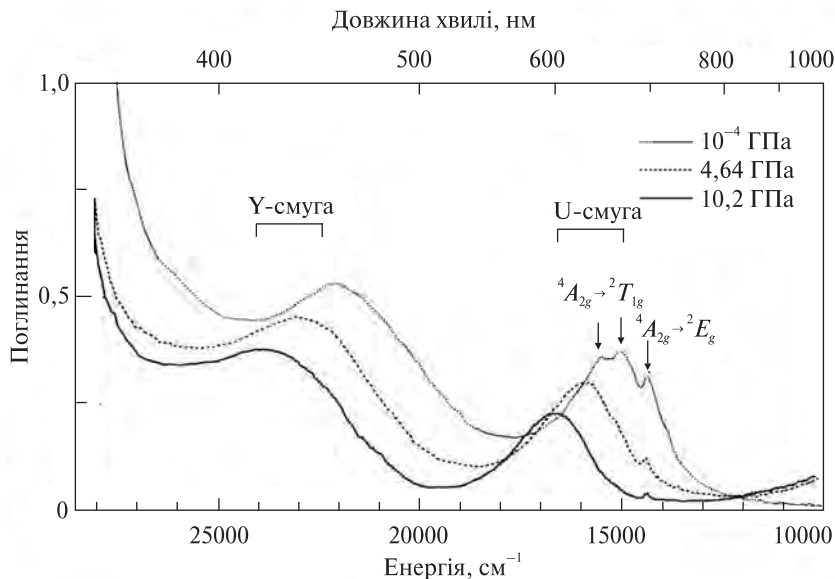


Рис. 3. Спектри природного клінопіроксену (зр. № 2) за різних значень тиску

Fig. 3. High-pressure spectra of natural clinopyroxene, sp. # 2

го хромдіопсиду (зр. № 1) показані на рис. 1, з якого видно, що у видимій області ($\sim 25000\text{--}13000\text{ см}^{-1}$) проявлені переважно смуги поглинання іонів Cr^{3+} , ідентичні описаним у роботах [23, 26]. Поляризовані смуги в ближній ІЧ-області ($\sim 10000\text{--}6000\text{ см}^{-1}$) зумовлені дозволеними за спіном електронними переходами в іонах $\text{Fe}^{2+}(M1)$ і $\text{Fe}^{2+}(M2)$, тоді як розмита широка смуга поглинання з максимумом близько 12500 см^{-1} — електронним переходом з переносом заряду $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ (наприклад [3, 23]).

У видимій області спектра переважають дві широкі інтенсивні смуги поглинання *U* і *Y*, зумовлені, відповідно, дозволеними за спіном переходами ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ і ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ в іо-

нах Cr^{3+} з максимумами в діапазонах $152850\text{--}15645$ і $22280\text{--}22630\text{ см}^{-1}$ відповідно (таблиця). Перша з них суттєво ускладнена відносно слабкими вузькими лініями поглинання, що зумовлені, як вважається, забороненими за спіном переходами ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ і ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$ в Cr^{3+} (*R*- і *R'*-лінії) [10], тоді як друга складається принаймні з двох широких компонент і частково перекривається короткохвильовим краєм поглинання. Останній, найбільш ймовірно, зумовлений інтенсивними смугами електронних переходів з переносом заряду ліганд — метал, $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, Fe^{2+} , максимумами яких знаходяться в УФ області за межами вивченого діапазону.

Виразний плеохроїзм вивченого зразка, від синьо-зеленого ($E\parallel Np$) до зелено-жовтого ($E\parallel Ng$),

спричинений, як це видно з рис. 1, суттєвою різницею у відносній інтенсивності короткохвильового краю, зміщенням *U*- і *Y*-смуг поглинання за енергією в різних поляризаціях. Розкладання на компонентні криві не є однозначним, зокрема у високоенергетичній області (~20000—29000 см⁻¹), здебільшого через невизначеність форми короткохвильового краю поглинання. Приклад такого аналізу для *Np*-поляризації показаний на рис. 2. Як видно, для задовільної апроксимації крім короткохвильового краю поглинання необхідно принаймні дванадцять гаусіан, причому далеко не всі вони проявляються у вихідному спектрі. Так, в області низьких значень енергії крім виразної ІЧ-смуги з максимумом близько 9750 см⁻¹, зумовленої Fe²⁺(*M2*) [23], потрібна ще принаймні одна значно слабша смуга близько ~7860 см⁻¹, віднесена на рис. 1 до Fe²⁺(*M1*). Близько 12020 см⁻¹ також необхідна відносно інтенсивна широка компонента (для порівняння — *Ng*-поляризований спектр на рис. 1), яка, найімовірніше, зумовлена електронним переходом з інтервалентним переносом заряду Fe²⁺ + Fe³⁺ → Fe³⁺ + Fe²⁺. Як встановлено у роботі [26], для цього самого зразку за температури рідкого азоту така смуга поглинання стає чіткішою та інтенсивнішою, що добре узгоджується з її інтерпретацією, викладеною вище. Відзначимо також, що у збагачених залізом безхромових клінопіроксенах ця смуга добре проявлена для усіх трьох напрямків поляризації *Nm* ≥ *Ng* > *Np* [23].

Смуга *U*, що зумовлена Cr³⁺ (див. вище), може бути апроксимована одиничною гаусіаною з напівшириною ~2570 см⁻¹ і максимумом ~15285 см⁻¹. Для апроксимації накладених на неї заборонених за спіном ліній поглинання потрібно не менше п'яти компонент різної ширини й інтенсивності, дві з яких (~14270 і ~14490 см⁻¹) можна віднести до електронного

переходу ⁴A_{2g} → ²E_g (*R*-лінії), а три інших (~15000, ~15240 та ~15640 см⁻¹) до ⁴A_{2g} → ²T_{1g} (*R'*-лінії).

Смуга *Y* може бути апроксимована щонайменше двома широкими гаусіанами з максимумами ~21415 і ~22280 см⁻¹. Остання, десь учетверо інтенсивніша від першої, безсумнівно, зумовлена електронним *dd*-переходом ⁴A_{2g} → ⁴T_{1g} в Cr³⁺, тоді як перша може бути зумовлена іонами іншого перехідного металу, найімовірніше Ti⁴⁺, Fe²⁺ чи Fe³⁺, оскільки слідів такої смуги поглинання не спостерігається в спектрах чисто хромових синтетичних піроксенів, зр. № 3 і 4 (див. нижче). Крім того, внаслідок розкладання з'являється ще одна досить широка смуга поглинання ~26000 см⁻¹, яка візуально злегка проявлена також у вихідних (нерозкладених) спектрах, особливо в *Nm*-поляризації (див. рис. 1 і 2). Зрозуміло, що інтенсивність та інші характеристики відповідної гаусіани на рис. 2 суттєво залежать від вибору форми короткохвильового краю поглинання. Беручи до уваги відносно високу концентрацію домішки заліза у зразку, цю смугу можна віднести до заборонених за спіном переходів у іонах Fe²⁺ або Fe³⁺.

Усереднена за трьома поляризаціями величина параметра Рака *B* становить близько 741 см⁻¹ і відображає ступінь ковалентності зв'язку Cr—O [5], розрахованого за формулою

$$B = \frac{1}{3} \frac{(2v_1 - v_2)(v_2 - v_1)}{(9v_1 - 5v_2)}, \quad (1)$$

де *v*₁ і *v*₂ — енергії електронних переходів ⁴A_{2g}(⁴F) → ⁴T_{2g}(⁴F) і ⁴A_{2g}(⁴F) → ⁴T_{1g}(⁴F) (смуг *U* і *Y*) іонів Cr³⁺ (таблиця).

Більшість із зазначених вище спектроскопічних особливостей добре проявляються і в неполяризованих спектрах зр. № 2, знятих в умовах високих значень тиску (рис. 3). Під

Енергії дозволених за спіном електронних переходів іонів Cr³⁺ в поляризованих спектрах клінопіроксенів (зр. № 1, 3 і 4), за результатами розкладання спектрів на компоненти

Energies of the spin-allowed absorption bands of Cr³⁺ in the polarized spectra of the three clinopyroxenes, #1, #3 and #4, as evaluated by the curve-fitting analysis

Електронний перехід	Енергія, см ⁻¹								
	Зр. № 1			Зр. № 3			Зр. № 4		
	<i>Np</i>	<i>Nm</i>	<i>Ng</i>	<i>Np</i>	<i>Nm</i>	<i>Ng</i>	<i>Np</i>	<i>Nm</i>	<i>Ng</i>
⁴ A _{2g} → ⁴ T _{2g}	15285	15645	15390	15540	15590	15575	15775	16090	16000
⁴ A _{2g} → ⁴ T _{1g}	22280	22630	22510	21885	21890	22015	22290	22200	22820

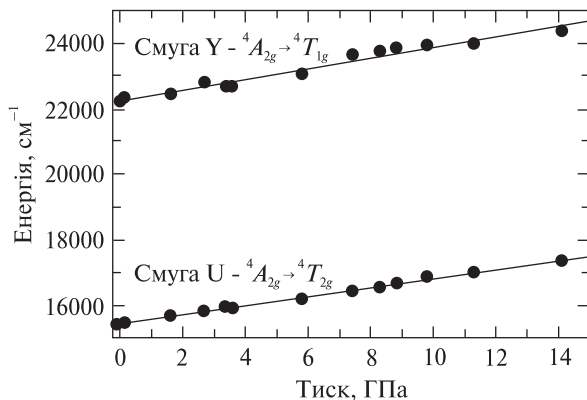


Рис. 4. Залежність енергій двох дозволених за спіном смуг поглинання іонів Cr^{3+} в природному хромдіопсиді (зр. № 1), ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, U-смуга і ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, Y-смуга, від тиску

Fig. 4. Energies of the two spin-allowed bands of Cr^{3+} in natural clinopyroxene sp. # 1, ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, U-band, and ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, Y-band, vs. pressure

впливом тиску короткохвильовий край поглинання і дві дозволени за спіном широкі смуги поглинання U і Y іонів Cr^{3+} суттєво зміщуються в область більш високих значень енергії, причому обидві вони помітно ослаблюються за інтенсивністю. Через накладання заборонених за спіном R- і R'-ліній поглинання позиція дозволених за спіном U-смуги за відносно невисокого тиску ($\sim 10^{-4}$ —2 ГПа) може бути оцінена тільки шляхом розкладання спектра на складові гаусіани. Однак за більш високих значень тиску вона зміщується від заборонених за спіном ліній R та R', таким чином її форма і положення стають більш визначеними. До того ж, заборонені за спіном лінії, особливо дві, віднесені до електронного переходу ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$, за більш високої енергії (R') під дією тиску дуже ослаблюються, що робить позицію смуги U ще більш виразною (рис. 3).

Крім зазначених ефектів внаслідок гідростатичного стиснення відбувається збільшення поглинання в ближній інфрачервоній області, де знаходяться смуги, зумовлені дозволеними за спіном електронними переходами ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ в іонах Fe^{2+} у позиціях M1 і M2 структури клінопіроксенів (див. рис. 1). На рис. 3 це виглядає як зростання інтенсивності "хвоста" поглинання, якщо $\nu < 10000 \text{ см}^{-1}$, і свідчить про індуковане тиском підсилення дозволених за спіном смуг поглинання іонів Fe^{2+} , охоплених обмінно-зв'язаною взаємодією з сусідніми іонами Fe^{3+} . Зазначимо, що такий ефект спостережений у природних залізовмісних клінопіроксенах [22].

Як видно із рис. 4, значення енергії дозволених за спіном смуг поглинання U і Y практично лінійно зростають під дією тиску (коефіцієнт кореляції $R = 0,997$ і $0,985$ відповідно). Це зумовлено стисненням кристалічної структури, зокрема за рахунок скорочення довжини зв'язків Cr—O у координаційних хромвісних октаедрах. Зі зміщення смуги U, енергія якої прямо пов'язана з величиною $\Delta = 10Dq$, де Dq — сила кристалічного поля іонів Cr^{3+} за формулою [28]

$$k_{poly}^{loc} = \frac{\Delta P}{3(1 - \sqrt[5]{\Delta_0/\Delta_p})}, \quad (2)$$

можна вирахувати величину $k_{\text{Cr}^{3+}}^{loc}$ — модуля пружності структурного CrO_6 -октаедра. У дослідженому природному діопсиді ця величина становить ~ 203 ГПа.

Величина параметра Рака B, розрахована з виразу (1), де ν_1 і ν_2 — енергії смуг поглинання U і Y відповідно, як функція P у межах точності визначення в цілому не показує скільки-небудь чіткої залежності від тиску. Тому в межах точності експерименту її можна вважати сталою. Хоча з іншого боку, лінійна апроксимація проявляє слабку тенденцію до зростання від ~ 709 за атмосферного тиску до $\sim 728 \text{ см}^{-1}$ за 15 ГПа (коефіцієнт кореляції $R = 0,58$).

Синтетичний космохлор $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$. Поляризовані спектри штучного космохлору $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ (зр. № 3) показані на рис. 5. Як у природному Cr-діопсиді, зр. № 1 (рис. 1), у ньому присутні дві широкі інтенсивні смуги поглинання, U і Y, з максимумами за ~ 15500 і $\sim 22000 \text{ см}^{-1}$ відповідно, зумовлені електронними переходами ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ і ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ в іонах Cr^{3+} . На відміну від природних зразків у синтетичному $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ не спостерігається жодних ознак смуг поглинання, пов'язаних з іонами заліза, тобто зумовлених дозволеними за спіном переходами в Fe^{2+} (M1, M2) чи переходом з переносом заряду $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ (див. вище). Це спостереження ще раз підтверджує, що такі смуги у спектрах природних клінопіроксенів, зокрема у досліджених нами зр. № 1 і 2, пов'язані саме з ізоморфними домішками заліза.

Розщеплення смуги U в різних поляризаціях подібне до спостереженого у природному хромдіопсиді ($N_p > N_m \gg N_g$), хоча співвідношення значень інтенсивності в першому є контрастнішим (див. рис. 1 і 5). Форма цієї смуги суттєво ускладнена трьома вузькими піками поглинання (R- і R'-лініями) ~ 14380 ,

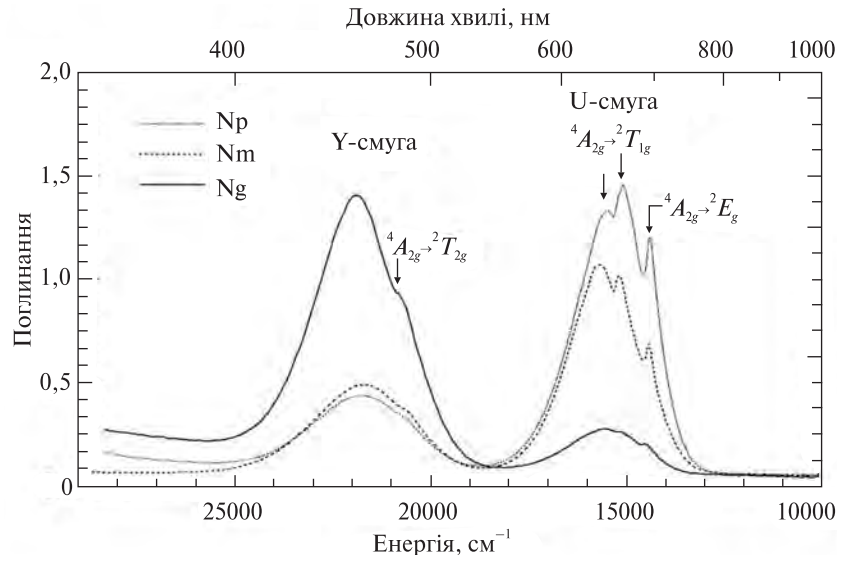


Рис. 5. Поляризовані спектри синтетичного NaCrSi₂O₆ космохлору (зр. № 3)

Fig. 5. Polarized spectra of synthetic NaCrSi₂O₆ kosmochlor, sp. # 3

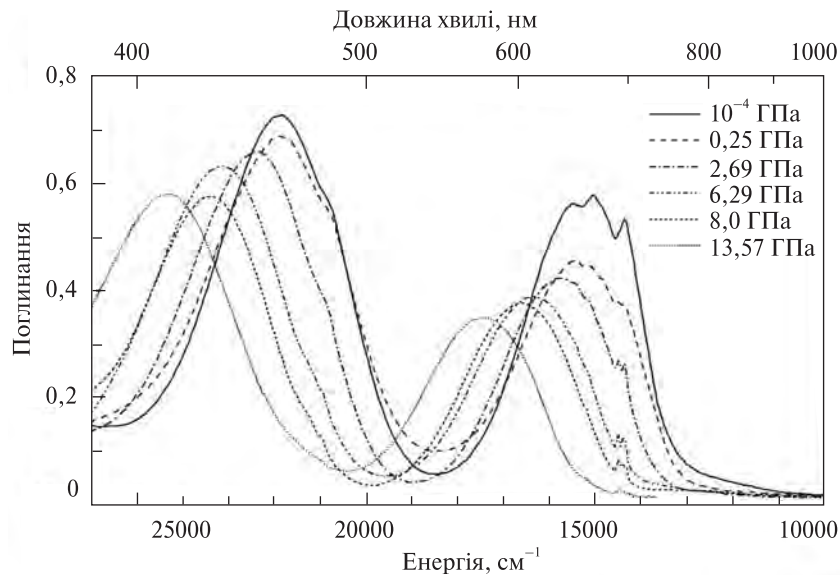


Рис. 6. Спектри синтетичного NaCrSi₂O₆ космохлору (зр. № 3) за різних значень тиску

Fig. 6. High-pressure spectra of synthetic NaCrSi₂O₆ kosmochlor, sp. # 3

15090 і 15500 см⁻¹, зумовленими забороненими за спіном переходами ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ і ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$ в Cr³⁺. Більш детальний аналіз шляхом розкладання на компонентні криві свідчить, що ці піки мають складну структуру, подібну до такої в природному зр. № 1 (рис. 1, 2).

Розщеплення і співвідношення значень інтенсивності смуги *U* в різних поляризаціях суттєво відрізняються від тих, що спостерігалися у природному хромдіоксиді (див. рис. 1 і 5). На відміну від останнього різниця в енергії поляризованих компонент цієї смуги є значно меншою. Максимум в *Np*- і *Nm*-поляризаціях встановлений за ~21890 см⁻¹, в *Ng*-поляризації — ~22015 см⁻¹ (таблиця), а самі смуги мають простішу форму, ніж у природному хромдіоксиді. Ми вважаємо, що слабкий перегин в об-

ласті 20950 см⁻¹, найчіткіший у *Ng*-поляризації, може бути зумовлений забороненим за спіном переходом ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$ в іонах Cr³⁺ (так звана *B*-лінія). Величина параметра Рака *B*, розрахована за формулою (1), становить ~631 см⁻¹.

Неполяризовані спектри синтетичного космохлору, виміряні за різних значень тиску, показані на рис. 6, а у більш вузькому діапазоні, там де проявлені заборонені за спіном *R*- і *R'*-лінії поглинання, — на рис. 7. Як і у природному зр. № 2, тиск зумовлює близький до лінійного зсув смуг *U* і *Y* у більш високоенергетичну область. Експериментальні значення ν_1 і ν_2 майже лінійно залежать від *P* з високими коефіцієнтами кореляції *R* — 0,997 і 0,995 відповідно (рис. 8). Наявне і суттєве ослаблення обох смуг і заборонених за спіном ліній погли-

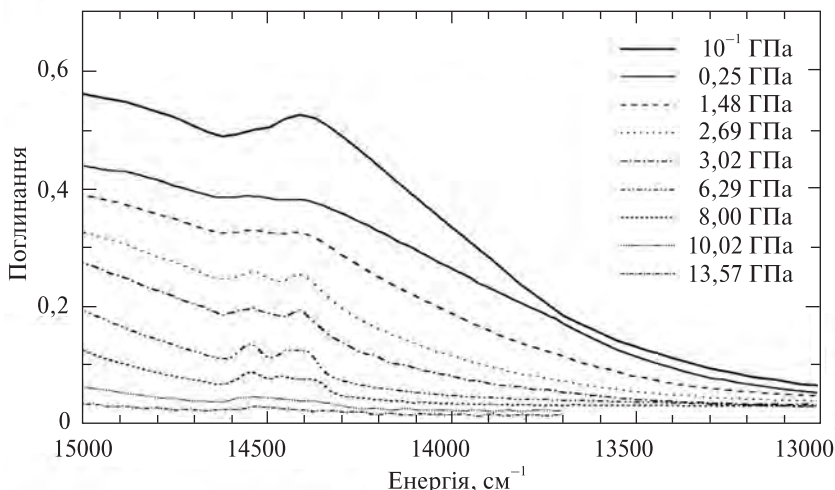


Рис. 7. Спектри синтетичного NaCrSi₂O₆ космохлору (зр. № 3) в області заборонених за спіном електронних переходів ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ іона Cr³⁺ за різних значень тиску
Fig. 7. High-pressure spectra of synthetic NaCrSi₂O₆ kosmochlor, sp. # 3, in the range of spin-forbidden transition ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ of Cr³⁺

нання (рис. 6, 7). Цікаво, що найбільше ослаблення інтенсивності, дозволеної за спіном смуги *U* і заборонених за спіном *R*- і *R'*-ліній, має місце за відносно низьких значень тиску — 0,25 ГПа (рис. 6, 7). При цьому найбільш чітка *R*-лінія (перехід ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$) в області ~ 14400 см⁻¹, що за більш детального аналізу демонструє дублетну структуру (рис. 7), після різкого ослаблення за 0,25 ГПа дещо підсилюється в діапазоні тиску $\sim 1,5$ –8 ГПа, потім знову ослаблюється і практично щезає за ~ 14 ГПа. Крім того, зі зростанням тиску її розщеплення на дві компоненти ~ 14410 та ~ 14530 см⁻¹ стає більш чітким через явне звуження обох ліній дублета. Якщо тиск становить близько 6 ГПа, компонент з нижчою енергією зазнає додаткового розщеплення за тиску 6,29 ГПа, а особли-

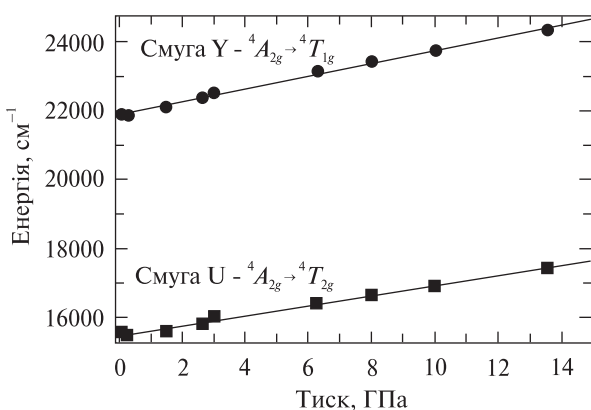


Рис. 8. Залежність енергій двох дозволених за спіном смуг поглинання іонів Cr³⁺ в штучному NaCrSi₂O₆ космохлорі (зр. № 3), ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, *U*-смуга і ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, *Y*-смуга, від тиску

Fig. 8. Energies of the two spin-allowed bands of Cr³⁺ in synthetic NaCrSi₂O₆ kosmochlor sp. # 3, ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$, *U*-band, and ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, *Y*-band, vs. pressure

во, за 8 ГПа виразно проявляються принаймні три максимуми поглинання ~ 14370 , ~ 14460 і ~ 14540 см⁻¹.

Величина $k_{Cr^{3+}}^{loc}$, розрахована зі спектрів за (2), становить ~ 196 ГПа і є цілком сумірною зі значенням $k_{Cr^{3+}}^{loc} \approx 203$ ГПа, отриманим для природного зр. № 2. Величина параметра Рака *B*, розрахована за формулою (1), не показує скільки-небудь чіткої залежності від тиску, хоча лінійна апроксимація експериментальних точок виявляє слабку тенденцію до зростання від ~ 660 до ~ 694 см⁻¹ в діапазоні значень тиску 10^{-4} –14 ГПа, тобто $\sim 2,5$ см⁻¹ на 1 ГПа. Коефіцієнт кореляції, однак, дорівнює всього 0,86 — є достатньо низьким, щоб підтверджувати існування такої залежності. Зрозуміло, що величина параметра *B*, розрахована із поляризованих спектрів (рис. 5), а також величина, розрахована з неполяризованого спектра (рис. 6), дещо відрізняються між собою через різницю в значеннях енергій ν_1 і ν_2 , отриманих із поляризованих і неполяризованих спектрів одного і того ж зразка.

Індукований тиском зсув дозволених за спіном смуг *U* і *Y* зумовлює поступову зміну забарвлення, тобто в NaCrSi₂O₆-космохлорі має місце так званий барохромний ефект, встановлений нещодавно для уваровіту [25]. Так, освітлений білим світлом зразок змінює колір від яскраво-зеленого в умовах атмосферного тиску через синювато-сірий за значення тиску близько 10 ГПа до блідо-рожевого за ~ 14 ГПа. Зі збільшенням тиску інтенсивність забарвлення поступово слабшає за рахунок зменшення інтенсивності смуг *U* і *Y* (рис. 6).

Синтетичний LiCrSi₂O₆ клінопіроксен. У поляризованих спектрах штучного LiCrSi₂O₆ пі-

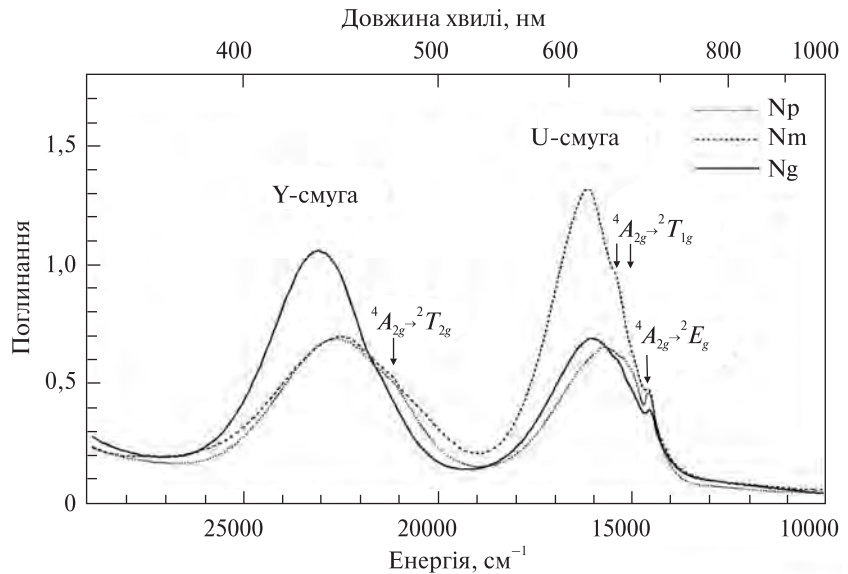


Рис. 9. Поляризовані спектри синтетичного $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ піроксену (зр. № 4)

Fig. 9. Polarized spectra of synthetic $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ pyroxene, sp. # 4

роксену (зр. № 4) (рис. 9) присутні дві широкі інтенсивні смуги U і Y , зумовлені переходами ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{2g}({}^4F)$ і ${}^4A_{2g}({}^4F) \rightarrow {}^4T_{1g}({}^4F)$ в Cr^{3+} . Однак вони проявляються за значно вищих значень енергії, ніж у природному хромдіоксиді (зр. № 1, 2) чи синтетичному $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ -космохлорі (зр. № 3) (рис. 1, 3, 5; таблиця). Крім того, поляризовані компоненти обох смуг у першому набагато сильніше розщеплені, ніж у останніх. У Np - і Nm -поляризації смуга поглинання Y явно має спотворену, неелементарну форму з розмитим плечем близько 20900 cm^{-1} і, судячи з положення, може мати ту саму природу, що й у спектрі $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ -космохлору на рис. 5, тобто зумовлена забороненим за спіном переходом ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{2g}$ в іонах Cr^{3+} (B -лінія).

Співвідношення інтенсивностей U - і Y -смуг поглинання в різних поляризаціях також суттєво відрізняється від такого в $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ -космохлорі (зр. № 3) (див. рис. 5 і 9). Це зумовлює дещо слабший плеохроїзм (у синювато-зелених (Np), зелених (Nm) і жовтувато-зелених (Ng) тонах) клінопіроксену $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ порівняно з $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$. Крім того, лінії заборонених за спіном електронних переходів (R - і R' -лінії) у першому значно слабші. Так, тільки одну з них, R -лінію, віднесено нами до переходу ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$, видно як чіткий пік поглинання, тоді як всі інші (R' -лінії), зумовлені, найімовірніше, переходом ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$, проявлені тільки як слабкі перегиби на тлі інтенсивнішої та ширшої смуги U . Всі заборонені за спіном лінії поглинання мають дещо вище значення

енергії, ніж лінії такого ж походження у природних хромдіоксидах (зр. № 1, 2) чи штучному $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ -космохлорі (зр. № 3). Зокрема, найбільш інтенсивна лінія ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ має енергію $\sim 14510 \text{ cm}^{-1}$, що майже на 100 cm^{-1} вище, ніж у зр. № 1–3.

Параметр Рака B , вирахований за формулою (1) для усереднених по всіх трьох поляризаціях енергій смуг U і Y (таблиця), становить $\sim 652 \text{ cm}^{-1}$, що менше, ніж у природному хромдіоксиді (зр. № 1, $\sim 741 \text{ cm}^{-1}$), але дещо вище, ніж у штучному космохлорі $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ ($\sim 631 \text{ cm}^{-1}$). Це свідчить про різний ступінь іонності-ковалентності зв'язку $\text{Cr}-\text{O}$ в цих мінералах.

Обговорення. Порівняння поляризованих спектрів поглинання трьох вивчених зразків — природного збагаченого кальцієм хромдіоксиду (зр. № 1), штучних Na - (зр. № 3) та Li -клінопіроксенів (зр. № 4) (рис. 1, 5 і 9) свідчить як про їхню явну взаємоподібність, так і помітні відмінності. Подібність визначена повсюдним входженням іонів Cr^{3+} до структури клінопіроксенів у малі октаедричні позиції $M1$. Відмінності з'являються через варіації хімічного складу, зокрема, присутність у природних зразках домішок заліза, а для видимої області, де проявлені переважно смуги і лінії поглинання іонів Cr^{3+} , через різницю сили і симетрії локального кристалічного поля цих іонів у трьох різних кристалічних матрицях.

Згідно з рентгеноструктурними даними, у природному діоксиді середня відстань $\langle M1-\text{O} \rangle$ близька до $2,075 \text{ \AA}$ [14, 29]. У синтетичному кос-

мохлорі $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ вона коротша — $2,000(3) \text{ \AA}$ [18] або, за іншими даними [17], навіть $1,995 \text{ \AA}$. Таким чином, енергія U -смуги, ν_1 , усереднена по всіх трьох поляризаціях, згідно з теорією кристалічного поля дорівнює $\nu_1 = \Delta$, де Δ — величина розщеплення кристалічним полем

$$\Delta = \frac{5\langle r^4 \rangle (Z_L e^2)}{3\bar{R}^5}, \quad (3)$$

а $\langle r^4 \rangle$ — середнє квантово-механічне від радіусу, піднесеного до четвертого степеня $3d$ -електрона, Z_L — ефективний заряд лігандів, e — заряд електрона і \bar{R} — середня відстань $M-O$ в координаційному поліедри, в $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ -космохлорі повинна бути вища, ніж у діопсиді. Дійсно, величина ν_1 в цих двох зразках, оцінена за результатами розкладання спектрів (таблиця), дорівнює 15440 і $\sim 15568 \text{ см}^{-1}$ відповідно, що якісно узгоджується зі сказаним вище. Оцінка реальної величини локальної відстані $\langle Cr-O \rangle$ у дослідженому природному хромдіопсиді, якщо припустити, що чисельник в (3) не залежить від заміщень $Ca, Mg \rightarrow Na, Cr$, становить $\sim 2,003 \text{ \AA}$. Тоді параметр локальної релаксації ϵ , розрахований для $\lim_{Cr^{3+}} \rightarrow 0$ зі спектрів і міжатомних відстаней $\langle Cr-O \rangle$ і $\langle Mg-O \rangle$ [12, 30], має дуже високе значення — $0,96$. Це свідчить про те, що у випадку гетеровалентного заміщення локальна релаксація кристалічної ґратки навколо іонів-"гостей" Cr^{3+} набагато сильніше відхиляється від "дифракційного" значення $\epsilon = 0$ (правила Вегарда [30]), ніж у випадку ізовалентних заміщень типу $Cr^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ [12]. Схоже, що у даному випадку високе значення локальної релаксації навколо октаедричних позицій, зайятих іонами Cr^{3+} , пов'язане з тим, що паралельно з заміщенням $Mg^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$ в сусідній структурній позиції $M2$, що являє собою низькосиметричний восьмивершинник, більший за розміром катіон Na^+ ($r^{VIII} = 1,18 \text{ \AA}$) заміщує менший, Ca^{2+} ($r^{VIII} = 1,12 \text{ \AA}$).

У синтетичному піроксені (зр. № 4 — $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$) енергія смуги U , усереднена по всіх трьох поляризаціях, становить $\sim 15955 \text{ см}^{-1}$, що значно вище, ніж для зр. № 1 і 3, та свідчить про коротшу відстань $\langle Cr-O \rangle$ в першому порівняно з останніми. Знов таки, припустивши, що чисельник у виразі (3) не залежить від заміщень $Na \leftrightarrow Li$, можна підрахувати, що відстань $\langle Cr-O \rangle$ в $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ дорівнює $\sim 1,990 \text{ \AA}$.

Ця величина дуже близька до $\sim 1,992 \text{ \AA}$, отриманої з рентгеноструктурних даних Охаші і Са-то [17], і свідчить, що оцінка відстані $\langle Cr-O \rangle$ за оптико-спектроскопічними даними дає досить надійні результати. Отже, навіть аномально високе значення параметра локальної релаксації $\epsilon = 0,96$, встановлене для природного Са-вмісного діопсиду, виглядає досить правдоподібним.

Розщеплення обох дозволених за спіном смуг поглинання зумовлене, згідно з теорією, відхиленнями локального кристалічного поля іонів Cr^{3+} від чисто октаедричного. Відповідно до рентгеноструктурних даних, у природних клінопіроксенах позиція $M1$ є злегка спотвореним октаедром з точковою симетрією C_2 [10]. Залежно від хімічного складу в природних клінопіроксенах середньоквадратичне відхилення становить

$$\Delta_{M1} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 [(R_i - \bar{R})/\bar{R}]^2, \quad (4)$$

де R_i — відстань від центрального атома до i -го іона кисню в координаційному октаедри, а \bar{R} — усереднена довжина зв'язку $M-O$ [6] не перевищує $\sim 0,003$ [23]. У синтетичному космохлорі $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$, якщо врахувати структурні уточнення з роботи [18], ця величина становить $\sim 0,002$. У Са- і На-вмісних піроксенах, тобто досліджених природному діопсиді та синтетичному космохлорі, відносно слабке розщеплення U - і Y -смуг поглинання Cr^{3+} (різниця у значеннях енергії відповідних поляризованих компонент) цілком узгоджується зі слабкими спотвореннями координаційних октаедрів $M1$ у структурі клінопіроксенів. У $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ подібне розщеплення U - і Y -смуг відчутно більше (див. рис. 1, 5, 9; таблицю), що свідчить про більше спотворення CrO_6 -октаедрів. Однак, судячи зі структурних даних [17], величина Δ_{M1} в $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ теж близька до $0,003$, тобто майже як й в інших клінопіроксенах, тоді як розщеплення U - і Y -смуг поглинання — більше (таблиця). Тож бачимо, що в даному випадку середньоквадратичне відхилення Δ_{M1} , що враховує лише міжатомні відстані $M-O$, не є адекватним для таких оцінок. Найімовірніше, при цьому слід враховувати і кутові відхилення від ідеального октаедра.

Причина слабших поляризаційних залежностей інтенсивностей U - і Y -смуг поглинання в $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ порівняно з такими в $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ (рис. 5 і 9) не зовсім зрозуміла, якщо взяти до

уваги більше розщеплення збуджених електронних рівнів Cr^{3+} -іонів ${}^4T_{2g}$ і ${}^4T_{1g}$, та, ймовірно, більше спотворення структурних CrO_6 -октаєдрів у першому порівняно з останнім. Слід відзначити, що під час візуального вивчення зразка $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ піроксену в розрізі (010) в поляризаційному мікроскопі видимі максимуми забарвлення не співпадають з точними напрямками $E\parallel Np$ і $E\parallel Ng$: відхилення складають до 25–30°. Це свідчить, що в даній системі орієнтація індикатриси поглинання суттєво відрізняється від орієнтації індикатриси заломлення світла (див., наприклад, [7]) — феномен, який раніше відзначений для природних хромвмісних клінопіроксенів [10]. Якщо так, то це, принаймні, частково може пояснити відносно слабку поляризаційну залежність інтенсивності дозволених за спіном смуг поглинання іонів Cr^{3+} U і Y в $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$: вона була оцінена не за найкращими для цього орієнтаціями зразка відносно вектора поляризації світла*. Відзначимо також, що у вивчених природному хромдіопсиді (зр. № 1) і штучному $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ -космохлорі (зр. № 3) зазначений візуальний ефект не є таким виразним, як у $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ (зр. № 4). У першому випадку це може бути пов'язано з відносно низьким вмістом хрому, а також суттєвим впливом на забарвлення інтенсивного і сильно поляризованого краю поглинання, що, можливо, частково маскує такий ефект, а в останньому — ймовірно, меншою величиною розорієнтації індикатрис поглинання і заломлення світла.

Поведінка дозволених і заборонених за спіном смуг поглинання Cr^{3+} під дією тиску в двох вивчених в умовах високого тиску зразках — природному хромдіопсиді (зр. № 2) і штучному $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ -піроксені (зр. № 3) досить подібна (рис. 3 і 6 відповідно). В обох дозволені смуги зміщені у бік більших енергій і зменшені за інтенсивністю, тоді як заборонені смуги практично залишаються на своїх позиціях і також зазнають сильного ослаблення.

Ослаблення дозволених за спіном смуг поглинання може бути віднесене до індукованого тиском зниження ступеня спотворення CrO_6 -октаєдрів у структурі клінопіроксену. Дійсно,

* Згідно з роботою Е. Доугі [7], для оцінки реального плеохроїзму смуг поглинання в клінопіроксенах потрібні додаткові вимірювання поляризованих спектрів поглинання вздовж напрямків, що не співпадають з $E\parallel Np$, $E\parallel Nm$ і $E\parallel Ng$.

згідно з теорією [1], в той час, коли парно-симетричні компоненти кристалічного поля спричинюють розщеплення електронних рівнів, а значить, і розщеплення смуг поглинання $3d^N$ -іона (Cr^{3+} в нашому випадку), непарні компоненти зумовлюють інтенсивність таких смуг (зняття заборони з відповідних електронних переходів за парністю). Таким чином, зумовлене гідростатичним стисненням зменшення спотворення структурних координаційних октаєдрів, ймовірно, і призводить до пониження інтенсивності дозволених за спіном смуг поглинання Cr^{3+} -іонів U і Y (рис. 3, 6). Відзначимо, що подібний і навіть сильніший ефект спостерігали для дозволених за спіном смуг іонів $\text{Fe}^{2+}(M2)$ у природному ортопіроксені [24] і $\text{Ni}^{2+}(M2)$ у штучному клінопіроксені $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ [28]. У нашому випадку ефект спостерігаємо у відносно вузькому інтервалі значень тиску переважно до $\sim 0,24$ ГПа (рис. 6), порівняно зі згаданими вище системами. Зауважимо також, що у деяких мінералах, де Cr^{3+} ізоморфно заміщує Al^{3+} , жодного суттєвого впливу тиску на інтенсивність U - і Y -смуг поглинання взагалі не встановлено [13].

Лінійний зсув U - і Y -смуг іонів Cr^{3+} у бік вищої енергії, що спостерігається у досліджених нами зразках (рис. 4, 8), був встановлений і для інших Cr^{3+} -вмісних мінералів [13, 25]. Він зумовлений гідростатичним стисненням кристалічної структури, зокрема скороченням між-атомних відстаней $\text{Cr}-\text{O}$ в CrO_6 -октаєдрах. У природному зр. № 3 величина октаєдричного модуля стиснення $k_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{loc}}$ становить ~ 203 ГПа та майже вдвічі перевищує значення, встановлене з рентгеноструктурних досліджень [14], згідно з яким величина стиснення позиції $M1$ у структурі діопсиду, зайнятій іонами Mg^{2+} , є $0,95$ Мбар $^{-1}$, що дорівнює модулю об'ємного стиснення 105 ГПа. Відзначимо, що це майже те саме, що і було встановлено пізніше Томсоном і Даунсом [29] — $105(4)$ ГПа. Таким чином, наші дані свідчать, що структурний октаєдр стає значно жорсткішим внаслідок заміщення іона Mg^{2+} меншим за розміром іоном Cr^{3+} : іонний радіус r^{VI} — $0,720$ і $0,615$ Å відповідно [20]. Зазвичай за ізоморфного заміщення Al^{3+} на Cr^{3+} таке збільшення твердості структурних октаєдрів пояснюють більшим розміром іона Cr^{3+} порівняно з Al^{3+} ($r_{\text{Al}^{3+}}^{\text{VI}} = 0,535$ Å) [13]. У діопсиді такий ефект зростання величини $k_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{loc}}$ більш ніж удвічі порівняно з $k_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{loc}}$ може бути зумовлений одночасним заміщенням

$\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^{+}$ в сусідніх $M2$ -позиціях структури за так званого гетеровалентного ізоморфізму за жадеїтовою схемою заміщення $\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Na}^{+}$.

У космохлорі $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ отримане нами значення $k_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{loc}}$, ~ 196 ГПа, дуже близьке до такого у природному діопсиді, до того ж ці значення є досить сумірними з єдиним відомим на даний момент рентгеноструктурним значенням $k_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{loc}}$ для Cr^{3+}O_6 -октаедра в Cr_2O_3 — 230(30) ГПа [9], а також з оптико-спектроскопічними значеннями $k_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{loc}}$ (від 257(32) ГПа в уваровіті до 312(48) ГПа в шпінелі) для низки Cr^{3+} -вмісних мінералів [13]. Водночас ці значення більш ніж удвічі перевищують величину $k_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{loc}} = 90(16)$ ГПа, отриману в [18] у результаті рентгеноструктурних досліджень синтетичного $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ космохлору. Однак, якщо порівняти це значення з величиною модуля пружності кристалічної структури в цілому, воно виглядатиме непереконливо. Характерно, що у роботі [18] відзначено явне протиріччя між усередненим модулем пружності двох NaO_8 - і AlO_6 -полієдрів (80—87 ГПа) і модулем пружності всієї структури — 134(1) ГПа. Наші ж значення $k_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{loc}}$ для діопсиду і космохлору (~ 203 і ~ 196 ГПа), отримані за оптичними спектрами, виглядають правдоподібнішими зокрема через те, що загальна стискуваність клінопіроксенової структури визначена стискуваністю позицій $M1$ і $M2$, тоді як стискуваність SiO_4 -тетраєдрів у силікатних структурах є загалом значно нижчою, ніж інших структурних одиниць, тобто їх внесок є незначним. Так, у тому ж $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ -космохлорі, наприклад, модуль об'ємної пружності SiO_4 -тетраєдра, $k_{\text{Si}^{4+}}^{\text{loc}}$, становить 313(55) ГПа [19] — досить характерна величина для цієї структурної одиниці: її типове значення в силікатах зазвичай складає близько 300 ГПа [9].

Заборонені за спіном R - і R' -лінії поглинання мало змінюються за енергією в залежності від тиску, що в цілому не суперечить висновкам теорії кристалічного поля, згідно з якою енергії відповідних електронних переходів ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ і ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}$ в Cr^{3+} майже не залежать від сили кристалічного поля Dq [2], отже і від міжатомних відстаней $\text{Cr}-\text{O}$ в хромвмісних структурних октаєдрах. Суттєве ослаблення цих ліній і навіть повне зникнення деяких з них за високих значень тиску загалом може бути пов'язане зі зміщенням доз-

воленої за спіном смуги U , від якої, згідно з [1, 2], заборонені переходи можуть "позичати" інтенсивність у дозволених. Так, у випадку Cr^{3+} сила осцилятора f таких заборонених переходів може бути описана виразом

$$f_{OD} = f_{OQ} \frac{(E_D - E_D) |\psi| H_{\text{спін-орбіт}} |\psi_D|^2}{(E_Q - E_O)(E_Q - E_D)^2}, \quad (5)$$

де Q означає перший збуджений квадрупольний стан, D — трохи нижчий за нього за енергією дублетний стан, O — основний, також квадрупольний стан, ψ_O і ψ_D — хвильові функції збуджених квадрупольного і дублетного станів відповідно, а $H_{\text{спін-орбіт}}$ — гамільтоніан спін-орбітальної взаємодії. Як видно з виразу (5), спін-орбітальна взаємодія змішує збуджений квадрупольний стан (Q) зі збудженим дублетним станом (D), тобто дозволяє забороненому за спіном переходу (O) \rightarrow (D) "позичати" інтенсивність у дозволеного за спіном переходу (O) \rightarrow (Q). Звідси випливає, що інтенсивність забороненого переходу дуже сильно залежить від енергетичної відстані $E_Q - E_D$ між збудженими дозволеною і забороненою смугами, тобто U -смугою і R - або R' -лініями Cr^{3+} в нашому випадку. Тому зсув смуги U в бік більших значень енергії, коли R - та R' -лінії практично залишаються на своїх позиціях, може бути причиною зменшення їх інтенсивності.

Однак, якщо ослаблення аж до повного зникнення R - та R' -ліній поглинання в синтетичному $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ -космохлорі (рис. 7) можна загалом пояснити зазначеним вище механізмом запозичення інтенсивності від найближчого дозволеного за спіном електронного переходу, їх тимчасове зростання в діапазоні значень тиску $\sim 1,5$ — 8 ГПа наразі пояснити важко. Також важко пояснити додаткове розщеплення цих ліній у діапазоні $6,29$ — 8 ГПа. Слід зазначити, що подібна ситуація (ослаблення і додаткове розщеплення) спостережена на заборонених за спіном лініях поглинання Co^{2+} у спектрах природної шпінелі [21] та синтетичного $\text{Co}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ гранату [27]. Отже, це може бути загальним явищем, а вплив гідростатичного стиснення на електронні переходи різного типу потребує детальнішого експериментального і, особливо, теоретичного вивчення. Не виключено, що значну роль у цих процесах відіграють електронно-обмінні ефекти. Принаймні, в більш розбавленому по відношенню до іонів Cr^{3+} природному хром-

діопсиді (зр. № 2) (рис. 3) такого чіткого індукованого тиском розщеплення R -ліній, як в насиченому Cr³⁺ штучному космохлорі (зр. № 3), нами не зафіксовано.

У літературі наявні досить суперечливі відомості щодо впливу тиску на характер хімічного зв'язку $3d^N$ -іон—кисень. Встановлено, що за гідростатичного стиснення величина параметра Рака B дещо зменшується, вказуючи таким чином на збільшення ковалентності зв'язку [5, 8]. Подібний ефект був недавно зафіксований і для зв'язку Ni²⁺—O у штучних клінопіроксенах складу NaScSi₂O₆—CaNiSi₂O₆ [28]. Беручи до уваги зменшення під дією тиску міжатомних відстаней, а значить, і збільшення перекривання електронних орбіталей й зростання при цьому міжелектронного відштовхування, такі залежності виглядають досить резонними. Однак у роботах [13, 25] встановлено, що у природному уваровіті в межах точності визначення вели-

чина B іонів Cr³⁺ не показує скільки-небудь помітної залежності від P . Отримані в даній роботі результати також свідчать, що у природному діопсиді і синтетичному космохлорі в межах похибки експерименту параметр Рака B іона Cr³⁺ залишається незмінним. Мабуть, якщо тиск якимось і впливає на величину B , у випадку з Cr³⁺, коли значення цього параметра вираховують із енергій широких дозволених за спіном смуг U і Y в неполяризованих спектрах, знятих за високих значень тиску (2800—3200 см⁻¹), точність експерименту є низькою для скільки-небудь надійної фіксації такого ефекту. Протилежний ефект, тобто суттєве зростання B і, вірогідно, збільшення частки іонності зв'язку Cr—O з температурою, зафіксований у низці хромвмісних мінералів [26]. Це вказує на те, що динаміка коливань структури значно сильніше впливає на іонність-ковалентність хімічного зв'язку, ніж просто величина рівноважних міжатомних відстаней.

1. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. — М. : Мир, 1964. — 360 с.
2. Марфуни А.С. Введение в физику минералов. — М. : Недра, 1974. — 324 с.
3. Хоменко В.М., Платонов А.Н. Пороодообразующие пироксены : оптические спектры, окраска и плеохроизм. — Киев : Наук. думка, 1987. — 216 с.
4. Abs-Wurmbach I., Langer K., Oberhänsli R. Polarized absorption spectra of single crystal of the chromium bearing clinopyroxenes kosmochlor and Cr-aegirine augite // Neues Jahrb. Mineral. Abh. — 1985. — **152**, No 3. — P. 293—319.
5. Abu-Eid R.M., Burns R.G. The effect of pressure on the degree of covalency of the cation-oxygen bond in minerals // Amer. Miner. — 1976. — **61**, No 5—6. — P. 391—397.
6. Brown I.D., Shannon R.D. Empirical bond-strength-bond-length curves for oxides // Acta Crystallogr. A. — 1973. — **29**, No 3. — P. 266—282.
7. Dowty E. Absorption optics of low-symmetry crystals — application to titanian clinopyroxene spectra // Phys. and Chem. Miner. — 1978. — **3**, No 3. — P. 173—181.
8. Frank C.W., Drickamer H.G. High pressure chemistry and physics of iron compounds // The physics chemistry of minerals and rocks / Ed. R.G.J. Strens. — New York : Wiley, 1976. — P. 509—544.
9. Hazen R.M., Finger L.W. Comparative crystal chemistry : temperature, pressure, composition, and the variation of crystal structure. — New York : Wiley, 1982. — 231 p.
10. Khomenko V.M., Platonov A.N. Electronic absorption spectra of Cr³⁺ ions in natural clinopyroxenes // Phys. and Chem. Miner. — 1985. — **11**, No 6. — P. 261—265.
11. Langer K. High pressures spectroscopy // Absorption Spectroscopy in Mineralogy / Eds. A. Monttana, F. Burrigato. — Elsevier, 1990. — P. 228—284.
12. Langer K. A note on mean distances, $\bar{R}_{[M'O_6]}$ in substituted polyhedra, [(M_{1-x}M'_x)O₆], in the crystal structures of oxygen based solid solutions : local versus crystal averaging methods // Z. Kristallogr. — 2001. — **216**, No 2. — P. 87—91.
13. Langer K., Taran M.N., Platonov A.N. Compression moduli of Cr³⁺-centered octahedra in a variety of oxygen-based rock-forming minerals // Phys. and Chem. Miner. — 1997. — **24**, No 2. — P. 109—114.
14. Levien L., Prewitt C.T. High-pressure structural study of diopside // Amer. Miner. — 1981. — **66**, No 3—4. — P. 315—323.
15. Nimis P. The pressures and temperatures of formation of diamond based on thermobarometry of chromian diopside inclusions // Can. Miner. — 2002. — **40**, No 3. — P. 871—884.
16. Ohashi H., Osawa T., Sato A. Crystal structure variations of (Na, Ca)(Cr, Mg)Si₂O₆ pyroxenes reflecting synthetic conditions // X-ray study on Si-O bonding / Ed. H. Ohashi. — Tokyo : Maruzen Publ. Serv. Center, 2003. — P. 99—108.
17. Ohashi H., Sato A. Studies on P21/c LiMSi₂O₆ pyroxenes // X-ray study on Si-O bonding / Ed. H. Ohashi. — Tokyo : Maruzen Publ. Serv. Center, 2003. — P. 229—243.
18. Origlieri M.J., Downs R.T., Thompson R.M. et al. High-pressure crystal structure of kosmochlor, NaCrSi₂O₆, and systematics of anisotropic compression in pyroxenes // Amer. Miner. — 2003. — **88**, No 7. — P. 1025—1032.
19. Pommier C.J.S., Redhammer G.J., Denton M.B., Downs R.T. Raman spectroscopic and visible absorption investigation of LiCrSi₂O₆ pyroxene under pressure // Appl. Spectrosc. — 2008. — **62**, No 7. — P. 766—772.

20. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. A. — 1976. — **32**, No 5. — P. 751—767.
21. Taran M.N., Koch-Müller M., Feenstra A. Optical spectroscopic study of tetrahedrally coordinated Co^{2+} in natural spinel and staurolite at different temperatures and pressures // Amer. Miner. — 2009. — **94**, No 11—12. — P. 1647—1652.
22. Taran M.N., Langer K. Temperature and pressure dependence of intervalence charge transfer bands in spectra of some Fe- and Fe, Ti-bearing oxygen-based minerals // Neues Jahrb. Mineral. Abh. — 1998. — **172**, No 2/3. — P. 352—346.
23. Taran M.N., Langer K. Electronic absorption spectra of Fe^{2+} ions in oxygen-based rock-forming minerals at temperatures between 297 and 600 K // Phys. and Chem. Miner. — 2001. — **28**, No 3. — P. 199—210.
24. Taran M.N., Langer K. Single-crystal high-pressure electronic absorption spectroscopic study of natural orthopyroxenes // Eur. J. Mineral. — 2003. — **15**, No 4. — P. 689—695.
25. Taran M., Langer K., Koch-Müller M. Pressure dependence of color of natural uvarovite: the barochromic effect // Phys. and Chem. Miner. — 2008. — **35**, No 3. — P. 175—177.
26. Taran M.N., Langer K., Platonov A.N., Indutny V.V. Optical absorption investigation of Cr^{3+} ion-bearing minerals in the temperature range 77—797 K // Ibid. — 1994. — **21**, No 6. — P. 360—372.
27. Taran M.N., Nestola F., Ohashi H. et al. High-pressure optical spectroscopy and X-ray diffraction studies on synthetic cobalt aluminum silicate garnet // Amer. Miner. — 2007. — **92**, No 10. — P. 1616—1623.
28. Taran M.N., Ohashi H., Koch-Müller M. Optical spectroscopic study of synthetic $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ — $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ pyroxenes at normal and high pressures // Phys. and Chem. Miner. — 2008. — **35**, No 3. — P. 117—127.
29. Thompson R.M., Downs R.T. The crystal structure of diopside at pressure to 10 GPa // Amer. Miner. — 2008. — **93**, No 1. — P. 177—186.
30. Urusov V.S. A geometric model of deviations from Vegard's rule // J. Solid State Chem. — 1992. — **98**, No 1. — P. 223—236.

Ін-т геохімії, мінералогії та рудоутворення
 ім. М.П. Семененка НАН України, Київ
 Хаші ін-т наук про силікати, Токіо, Японія
 Ін-т приклад. геол. наук,
 Техн. ун-т, Берлін, Німеччина

Надійшла 19.11.2009

РЕЗЮМЕ. Изучены поляризованные оптические спектры поглощения, обусловленные электронными dd -переходами ионов Cr^{3+} в природном хромдиопсиде и искусственно выращенных кристаллах космохлора $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ и его литиевого аналога — $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ -клинопироксена, а также влияние гидростатического сжатия на поведение разрешенных и запрещенных за спином полос и линий поглощения $^{\text{VI}}\text{Cr}^{3+}$. Оценена величина модуля объемного сжатия структурных CrO_6 -октаэдров и зависимость от давления параметра Рака B , величина которого отображает степень ионности-ковалентности связей Cr—O .

SUMMARY. Comparison of polarized optical absorption spectra of three samples studied, natural Ca-rich diopside and synthetic $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ and $\text{LiCrSi}_2\text{O}_6$ clinopyroxenes, evidences as vivid similarities, as noticeable differences. The similarities reflect the fact that in all three cases Cr^{3+} enters the small octahedral $M1$ -site of the clinopyroxene structure. The differences are due to some iron content in the natural sample causing broad intense near infrared bands of electronic spin-allowed dd -transitions of $\text{Fe}^{2+}(M1, M2)$ and intervalence $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ charge-transfer transition, and, for the visible range wherein the spectroscopic features caused by Cr^{3+} predominate, by different symmetry and different local crystal fields strength of Cr^{3+} in the three crystal structures. The positions of the spin-allowed bands of Cr^{3+} , especially of the low energy one caused by the electronic $^4A_{2g} \rightarrow ^2T_{1g}$ transition, are found to be in accordance with mean $M1\text{—O}$ distance in the three pyroxenes. Evaluation of the actual local $\langle\text{Cr—O}\rangle$ distance in the natural diopside studied gives ~ 2.003 Å. From this the relaxation parameter ϵ calculated for $\lim_{\text{Cr}^{3+} \rightarrow 0}$ from the spectra and interatomic $\langle\text{Cr—O}\rangle$ and $\langle\text{Mg—O}\rangle$ distances yields a very high value 0.96, indicating that in case of a such heterovalent substitution the local lattice relaxation around the "guest" ion, Cr^{3+} , much more deviates from the "diffraction" value, $\epsilon = 0$, than at isovalent substitutions like $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$. Under pressure the spin-allowed bands of Cr^{3+} shift to higher energies and decrease in intensity, quite in accordance with the crystal field theoretical expectations, while the spin-forbidden absorption lines remain practically un-shifted, being also undergone a strong weakening. There is no evident dependence of the Racah parameter B of Cr^{3+} reflecting the covalence of the oxygen-chromium bond on pressure: within the uncertainty of determination it may be regarded as practically constant. The values of CrO_6 octahedral modulus, $k_{\text{poly}}^{\text{loc}}$, derived from high-pressure spectra of natural chromium diopside and synthetic $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ kosmochlore are nearly the same, ~ 203 and ~ 196 GPa, respectively, being, however, nearly twice higher than that of MgO_6 octahedron in diopside, 105(4) GPa, obtained by Thompson and Downs (2008). Such a strong stiffening of the structural octahedron, i. e. twice higher value of $k_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{loc}}$ comparing with that of $k_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{loc}}$, may be caused by simultaneous substitution of Ca^{2+} by larger Na^+ in the neighboring $M2$ sites at so-called jadeite coupled substitution $\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Na}^+$. It is also remarkable that the values of CrO_6 octahedral modulus of $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ kosmochlore obtained here are nearly twice larger than that of 90(16) GPa, evaluated by high-pressure X-ray structural refinement by Origlieri et al. (2003). Taking into account that the overall compressibility of the clinopyroxene structure should mainly be due to the compressibility of $M1$ - and $M2$ -sites, our $k_{\text{Cr}^{3+}}^{\text{loc}}$ -value, ~ 196 GPa, looks much more consistent with the bulk modulus value, 134(1) GPa.

УДК 549.623 : 535.343

А.Н. Платонов, Г.Л. Кравченко

ОПТИКО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЕЗИСТЫХ ХЛОРИТОВ ИЗ МЕТАСОМАТИЧЕСКИ ИЗМЕНЕННЫХ ПОРОД ЗАПАДНОГО ПРИАЗОВЬЯ

С целью выяснения характера и степени влияния концентрации ионов Fe^{2+} на параметры октаэдрических позиций кристаллической структуры хлоритов с помощью метода оптической спектроскопии изучены образцы железистых хлоритов ($\text{Fe}^{2+} = 0,78\text{—}3,08$ а. ф. е.) из метасоматически измененных пород Западного Приазовья. Для всех спектров оптического поглощения изученных хлоритов характерна интенсивная широкая полоса переноса заряда (ППЗ) $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ с максимумом в интервале $14230\text{—}13700$ см^{-1} и две полосы dd -переходов в ионах Fe^{2+} . Установлена высокая степень корреляции ($r = -0,999$) между параметром кристаллического поля Dq , рассчитанного по значениям ν dd -полос ионов Fe^{2+} , и содержанием последних в изученных образцах. В соответствии с уравнением $10Dq = \text{const} \cdot R^{-5}$, это отражает увеличение межатомных расстояний $R_{(M-O)}$ в октаэдрических позициях "тальковых" слоев по мере увеличения содержания в них ионов Fe^{2+} . Столь же высокая степень корреляции ($r = -0,998$) установлена для зависимости $\nu_{\text{ППЗ}}$ (см^{-1}) — Fe^{2+} (а. ф. е.), которая описывается уравнением: $\nu_{\text{ППЗ}}$ (см^{-1}) = $14287,51(\pm 14,81) - 186,28(\pm 6,93) \cdot \text{Fe}^{2+}$ (а. ф. е.). В соответствии с новыми представлениями об основных структурных факторах, контролирующих значение энергии $\nu_{\text{ППЗ}}$, сделан вывод о связи этой полосы в спектрах хлоритов с электронным взаимодействием ионов Fe^{2+} и Fe^{2+} в соседних октаэдрических позициях "тальковых" слоев, имеющих общие O—O ребра. На основании четкой зависимости $\nu_{\text{ППЗ}}$ — Fe^{2+} сделано заключение о распределении ионов Fe^{2+} между октаэдрическими позициями "тальковых" ($M1$, $M2$) и "бруситовых" слоев ($M3$) в одной для всех изученных железистых хлоритов строго определенной пропорции (вероятнее всего 1,5 : 1), что согласуется с данными структурных исследований.

Введение. Хлориты, представляющие многочисленную группу слоистых силикатов, принадлежат к сквозным минералам многих метаморфических и изверженных пород и ведущим компонентам в зонах гидротермального изменения ультрабазитов — так называемых зонах серпентинизации и хлоритизации, где нередко играют роль рудосопутствующих минералов. Результатам детального и всестороннего исследования особенностей их структуры, состава и свойств, в том числе в связи с проблемами петрогенеза в условиях низко- и среднетемпературных стадий регионального метаморфизма посвящен ряд фундаментальных обзоров [2, 4, 12, 13, 18, 23 и др.].

Определенный вклад в познание тонких кристаллохимических особенностей этой достаточно сложной в структурном отношении группы минералов внесли спектроскопические

методы, в том числе исследования ИК- и мёсбауэровских спектров хлоритов [13]. Однако такой эффективный метод изучения тонкой кристаллохимии ионов переходных металлов в структурах силикатов, как оптическая спектроскопия, был использован при изучении единичных, случайно выбранных образцов железосодержащих хлоритов [6, 17, 30, 31]. Исключение составляет работа [1], в которой предпринята попытка использовать оптико-спектроскопические данные для оценки характера распределения ионов железа ($0,45\text{—}0,75$ а. ф. е.) по октаэдрическим позициям "талькового" и "бруситового" слоев хлоритовой структуры. Больше в этом отношении "повезло" экзотическим сиреневым и лиловым хромсодержащим хлоритам (кеммереритам), детальное исследование которых с применением оптической спектроскопии и люминесценции позволило сделать вывод о вхождении ионов Cr^{3+} в октаэдрические позиции как "бруситовых",

© А.Н. Платонов, Г.Л. Кравченко, 2010

так и "тальковых" слоев (см. перечень ссылок на выполненные исследования в работе [9]). Данная статья посвящена результатам исследования железистых (9,56–34,1 вес. % FeO, $f_{\text{общ}} = 19,1–63,1$) разновидностей хлоритов с помощью метода оптической спектроскопии для выяснения характера и степени влияния ионов железа на структурные и кристаллохимические характеристики хлорита.

Изученные образцы и методы их исследования. Образцы железистых хлоритов отобраны Г.Л. Кравченко в процессе полевых исследований метасоматически измененных ультрабазитов, амфиболитов и рудоносных метасоматитов Западного Приазовья и связанных с этими породами железо- и золоторудных месторождений и проявлений [3]. Хлориты здесь представлены мелко- и тонкочешуйчатыми агрегатами, цвет которых меняется от светло-зеленого до буровато-ярко-зеленого в зависимости от общего содержания железа в образцах.

Состав отобранных образцов хлоритов определялся классическим "мокрым" анализом в химической лаборатории Института геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко НАН Украины (аналитики Р.Л. Левина, Г.А. Скринник, А.А. Стрыгина, А.Я. Ротарь). Анализ обр. 21-93-б выполнен на микроанализаторе *JСХА-733* в Техническом центре НАН Украины (аналитик В.Б. Соболев). В табл. 1 приведены коэффициенты кристаллохимических формул проанализированных об-

разцов, рассчитанные по методу валентностей для суммарного заряда анионного каркаса, равного –28. Содержание химических элементов в тексте, таблицах и на рисунках указано в пересчете количества атомов на формульную единицу и обозначено "а. ф. е."

В соответствии с морфологическими особенностями хлоритовых агрегатов оптические спектры образцов сняты методом "на просвет" в стандартных петрографических шлифах для мелкозернистых образцов 399, 518, 583 в поляризации $E \perp c$, а также методом диффузного отражения от поверхности тонко- или мелкозернистых фракций всех изученных образцов хлоритов.

Оптические спектры поглощения в диапазоне 350–1500 нм (28570–6670 cm^{-1}) записаны на однолучевом микроспектрофотометре, созданном на базе трехрешеточного монохроматора *SpectraPro-275* и поляризационного микроскопа МИН-8, оснащенного объективом и конденсатором *Ultrafluars 10X*. Спектральный шаг составлял 1, 2 и 3 нм в диапазонах 350–730, 730–1000 и 1000–1500 нм соответственно. Ширина оптической щели при этом не превышала 1 нм. Диаметр светового зонда составлял 20 или 50 мкм.

Для объективного разложения полученных спектров на элементарные полосы поглощения и для количественного определения их спектроскопических параметров (энергии, интенсивности и полуширины) применена программа *Peakfit 4.0 (Jandel Scientific)*. Количество задаваемых полос определялось общей конфигурацией спектров и возможностями корректной кристаллохимической интерпретации полученных результатов.

В шлифе тонкозернистого обр. 21-93-б в поляризованном свете наблюдается тонкая пестрая мозаика, образованная зернами (чешуйками) ярко-оранжевого и зеленого цветов. Здесь, скорее всего, мы видим скопление разноориентированных чешуек минерала, меняющих при повороте столика микроскопа свою окраску с оранжевой на зеленую и наоборот. Диаметр светового зонда микроспектрофотометра превышает размер отдельных чешуек, поэтому оптические спектры поглощения удалось получить для двух участков этого агрегата, в которых преобладают зерна с оранжевой или зеленой окраской.

Результаты и их обсуждение. Результаты изучения химического состава образцов хлоритов,

Таблица 1. Химический состав железистых хлоритов (а. ф. е.)

Table 1. Chemical composition (atoms per formula unit) of the ferroan chlorites studied

Элемент	Номер образца					
	399	87	582	518	259	21-93-б
Si	2,820	2,812	2,986	2,709	2,780	1,803
Ti	0,006	0,105	0,057	0,046	0,013	—
^{IV} Al	1,200	1,188	1,014	1,291	1,220	0,005
^{VI} Al	1,180	1,102	1,046	1,101	1,116	—
Fe ³⁺	0,120	0,211	0,072	0,341	0,123	0,224
Fe ²⁺	0,777	1,076	1,812	2,879	3,079	2,622
Mn	0,002	0,031	0,030	0,020	0,018	0,003
Mg	3,816	3,272	2,789	1,474	1,590	0,410
Ca	—	—	0,077	0,007	0,027	0,010
Na	—	0,028	0,019	0,020	0,022	—
Σ	9,931	9,871	9,902	9,888	9,992	5,077
$f_{\text{общ}}$	19,1	28,8	40,8	68,7	66,9	87,4

приведенные в табл. 1 в виде коэффициентов их кристаллохимических формул, за исключением обр. 21-93-б, полностью соответствуют генерализованной химической формуле триоктаэдрических хлоритов — $(R^{2+}, R^{3+})_6(\text{Si}_{4-x} \times \text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ [13], где двухвалентные катионы представлены Mg и Fe^{2+} , а трехвалентные — Al и Fe^{3+} . Значение отношения Mg/Fe^{2+} меняется от 4,9 в обр. 399 до 0,51–0,52 в обр. 259 и 518. Содержание окисного железа колеблется в пределах 0,120–0,340 а. ф. е., а октаэдрического алюминия — в пределах 0,11–0,18 а. ф. е. Содержание алюминия в тетраэдрических позициях структуры всех пяти изученных образцов хлоритов примерно одинаково — от 1,1 до 1,3 а. ф. е. Не вдаваясь в детали во многом противоречивой номенклатуры хлоритов отметим, что изученные нами образцы представлены промежуточными членами изоморфного ряда клинохлор $(\text{Mg}_5\text{Al}) \times (\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ — шамозит $(\text{Fe}_5^{2+}\text{Al})(\text{Si}_3\text{Al}) \times \text{O}_{10}(\text{OH})_8$ [13].

Расчет кристаллохимической формулы обр. 21-93-б, исходя из 28 отрицательных зарядов анионной части структуры тетраэдрических хлоритов, приводит к неприемлемым результатам: большой дефицит кремния (0,40 а. ф. е.), избыток Fe^{2+} (0,5 а. ф. е.) и, наконец, почти полное отсутствие алюминия. В то же время при расчете химического анализа этого образца на число анионных зарядов —14, типичное для слоистых силикатов группы серпентина, его кристаллохимическая формула имеет вид $(\text{Fe}_{2,62}^{2+}\text{Mg}_{0,41})[(\text{Si}_{1,8}\text{Fe}_{0,22}^{3+})\text{O}_5](\text{OH})_4$ и практически идеально соответствует формуле железистого серпентина — кронштедтита $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_3[(\text{Si}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_5](\text{OH})_4$. Последний в тесной ассоциации с хлоритом (вплоть до образования смешанослойных минералов) формируется в рудах и околорудных метасоматитах месторождений золота и в результате метаморфизма переходит в железистый хлорит [4]. Как будет показано ниже, результаты оптико-спектроскопического изучения обр. 21-93-б свидетельствуют в пользу отнесения его к кронштедтиту или, по крайней мере, к смешанослойному образованию хлорит-кронштедтит.

Типичные спектры оптического поглощения изученных хлоритов в поляризации $E \perp c$, приведенные на рис. 1, весьма характерны для слоистых магнезиально-железистых силикатов (например, слюд ряда флогопит — аннит) и представлены интенсивной полосой переноса

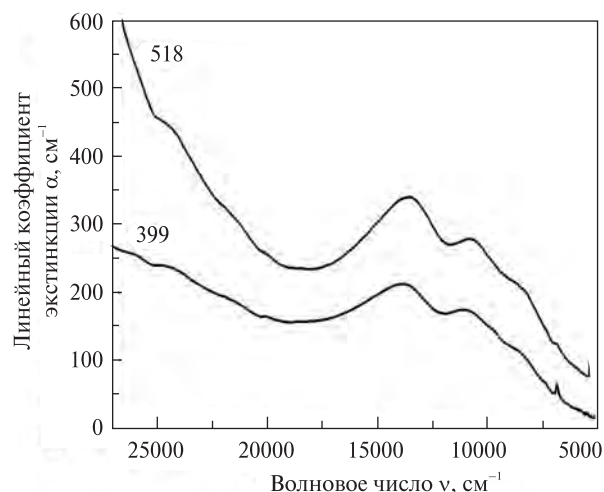


Рис. 1. Типичные спектры оптического поглощения изученных хлоритов в поляризации $E \perp c$

Fig. 1. Typical optical absorption spectra of chlorites studied in the $E \perp c$ polarization

са заряда (ППЗ) $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ с максимумом в интервале 14230–13700 cm^{-1} и двумя полосами в области 11100–10850 и 9100–8750 cm^{-1} , связанными с ян-теллеровскими компонентами спин-разрешенного перехода ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ в октаэдрически координированных ионах Fe^{2+} [1, 17, 30, 31]. Эти полосы наложены на длинноволновую край интенсивной полосы переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$, которая усложнена также узкими полосами 20200, 21600, 24700 cm^{-1} , обусловленными спин-запрещенными dd -переходами в ионах Fe^{3+} и Fe^{2+} , занимающих октаэдрические позиции. Аналогичную конфигурацию имеют неполяризованные оптические спектры, полученные методом диффузного отражения, причем максимумы полос поглощения в них практически совпадают с таковыми в спектрах при $E \perp c$.

Для поляризованных спектров обр. 399, 518 и 518 с помощью программы *Peakfit 4.0* (*Jandel Scientific*) выполнено разложение на элементарные полосы (гауссианы). Пример разложения спектра обр. хлорита 518 показан на рис. 2. Полученные в результате этой операции значения параметров полос поглощения в области 18000–6000 cm^{-1} приведены в табл. 2.

Заметим, что наблюдается некоторая разница (от 20 до 200 cm^{-1}) между значениями максимумов ППЗ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, рассчитанными графическим способом из спектров поглощения и полученными в результате разложения последних, которая уменьшается с увеличением содержания Fe^{2+} . Такое несоответствие

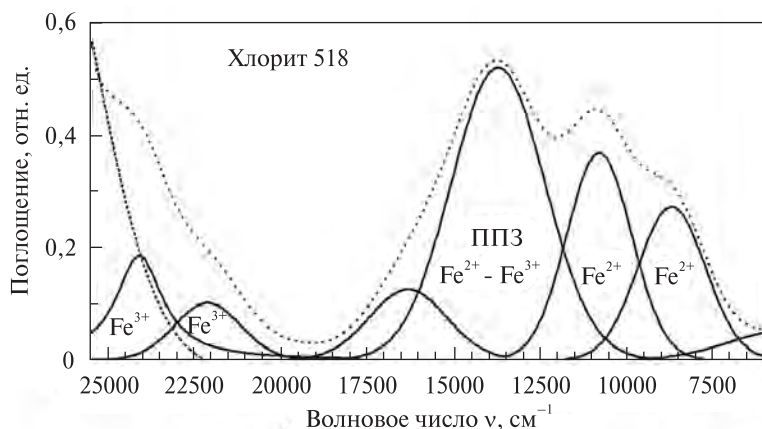


Рис. 2. Пример разложения оптического спектра поглощения хлорита в поляризации $E \perp c$
 Fig. 2. An example of resolved optical absorption spectrum of chlorite in the $E \perp c$ polarization

обусловлено наличием в фитированных спектрах дополнительной широкой полосы ($\Delta\nu_{1/2} = 2300\text{—}3100\text{ см}^{-1}$) с максимумом в интервале $16350\text{—}16760\text{ см}^{-1}$, которая отмечалась ранее в оптических спектрах хлорита [30] и биотита [15, 30]. В спектрах последних доминирующая длинноволновая компонента ППЗ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ($13650\text{—}14100\text{ см}^{-1}$) была приписана переходу с переносом заряда $\text{Fe}^{2+}(M1) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(M2)$, а коротковолновая ($16300\text{—}16400\text{ см}^{-1}$), существенно подчиненная по интенсивности, — переходу $\text{Fe}^{2+}(M2) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(M2)$. В то же время в упомянутых работах высказываются определенные сомнения относительно реальной природы этой полосы, которая также может быть связана как с оптическими эффектами в процессе получения спектров, так и с несовершенством программ для разложения оптических спектров (неопределенностью математических моделей полос поглощения). В этой связи, а также с учетом необходимости сопоставления оптических спектров всех изученных образцов хлоритов, для дальнейшего анализа зависимостей спектральной позиции или энергии (ν , см^{-1}) от различных кристаллохимических факторов были использованы значения максимумов этих полос в спектрах, полу-

ченных методом диффузного отражения. Как отмечалось выше, значения максимумов полос переноса заряда в них практически полностью совпадают с таковыми в спектрах при $E \perp c$.

С другой стороны, наиболее реальные значения максимумов полос поглощения ионов Fe^{2+} могут быть получены только в результате разложения поляризованных спектров: в исходных спектрах эти полосы наложены на длинноволновую край интенсивной ППЗ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, что значительно усложняет оценку их спектроскопических параметров.

Оптические спектры обр. 21-93-б, полученные для "преимущественно оранжевого" и "преимущественно зеленого" участков вышеупомянутого микрозернистого мозаичного агрегата (рис. 3) существенно различаются по конфигурации. Для первого характерно интенсивное поглощение в области $>18000\text{ см}^{-1}$, определяющее ярко-оранжевую окраску соответствующего участка агрегата, для второго — появление, наряду с интенсивным коротковолновым поглощением, широкой полосы поглощения с максимумом 13700 см^{-1} , служащей основной причиной зеленого окрашивания. На длинноволновом крыле интенсивного поглощения в спектре оранжевых зерен четко

Таблица 2. Спектроскопические параметры (энергия ν и полуширина $\Delta\nu_{1/2}$) полос поглощения в разложенных оптических спектрах хлоритов в поляризации $E \perp c$

Table 2. Spectroscopic parameters (energy ν and width $\Delta\nu_{1/2}$) of the absorption bands in optical spectra of chlorites in $E \perp c$ -polarization

Номер образца	Fe^{2+} , а. ф. е.	Спектроскопические параметры, см^{-1}		
		ППЗ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	Полосы перехода ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ в Fe^{2+}	
			$\nu; \Delta\nu_{1/2}$	$\nu_1; \Delta\nu_{1/2}$
399	0,78	13905; 3340	11040; 2080	9100; 2350
582	1,81	13840; 3160	10930; 2070	8940; 2020
518	2,87	13750; 3180	10840; 2200	8750; 2290

фиксируются узкие полосы 18800 и 20260 см^{-1} , по спектральной позиции и конфигурации весьма характерные для оптических спектров слюд, содержащих трехвалентное железо в тетраэдрической координации, — тетриферифлогопита и тетраферрибиотита [5, 11]. Мы связываем интенсивное коротковолновое поглощение в спектрах обр. 21-93-б с полосой переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow [^4\text{Fe}^{3+}]$, а полосы поглощения 18800 и 20260 см^{-1} в спектре оранжевых зерен — с оптическими переходами $^6A_1(^6S) \rightarrow ^4T_1(^4G)$ в тетраэдрически координированных ионах Fe^{3+} . Оптический спектр "преимущественно зеленого" участка, характеризующийся присутствием типичной ППЗ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и одновременно высокой интенсивностью ППЗ $\text{O}^{2-} \rightarrow [^4\text{Fe}^{3+}]$, представляет чешуйки минерала, имеющие, очевидно, промежуточную между $E\parallel c$ и $E\perp c$ оптическую ориентировку, но более близкую к $E\perp c$. Соответственно, оптическая ориентировка оранжевых зерен в шлифе, судя по оптическому спектру "преимущественно оранжевого" участка, близка к $E\parallel c$. Таким образом, специфика оптического спектра обр. 21-93-б свидетельствует о присутствии в его составе достаточного, судя по интенсивности ППЗ $\text{O}^{2-} \rightarrow [^4\text{Fe}^{3+}]$ и полос dd -переходов, количества окисного железа в тетраэдрической координации, что вполне соответствует предложенной выше его кристаллохимической формуле.

На основе приведенных выше данных о составе и оптико-спектроскопических характеристиках изученных образцов железистых хлоритов рассмотрим влияние концентрации ионов Fe^{2+} на геометрические и энергетические параметры вмещающих октаэдрических позиций, а также характер распределения Fe^{2+} между "талковым" и "бруситовым" слоями структуры хлоритов, основные особенности которой кратко рассмотрены ниже.

Кристаллическая структура триоктаэдрических хлоритов, к которым относятся изученные в данной работе образцы, в отношении 2 : 1 содержит слои (пакеты из двух тетраэдрических и одной октаэдрической сетки) идеализированного состава $(R^{2+}, R^{3+})_3 \times (\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, обычно называемые "талковыми", отрицательный заряд которых скомпенсирован положительно заряженными межслоевыми октаэдрическими слоями (так называемыми бруситовыми) состава $(R^{2+}, R^{3+})_3(\text{OH})_6$. Октаэдры "талкового" слоя состава $\text{MO}_4(\text{OH})_2$ представлены транс ($M1$)- и

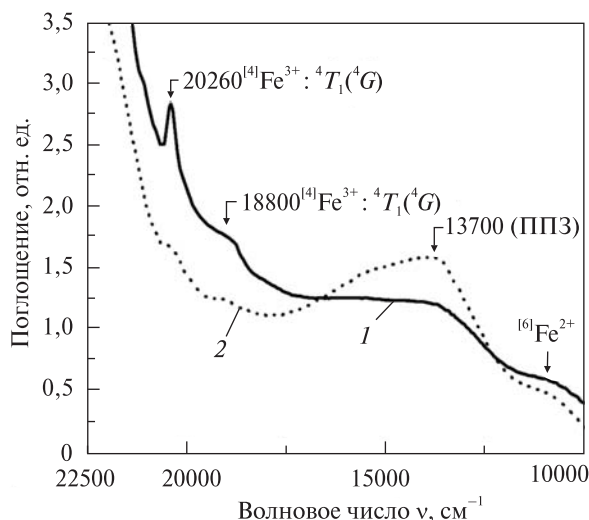


Рис. 3. Оптические спектры поглощения тонкошелушчатого агрегата "кронштедтита": 1 — участки, имеющие ярко-оранжевую окраску, 2 — участки агрегата зеленого цвета. Пояснение см. в тексте

Fig. 3. Optical absorption spectra of thin-flaky aggregate of "cronstedtite": 1 — parts of the aggregate of orange colour in polarized light, 2 — parts of green colour

цис ($M2$)-позициями в отношении 1 : 2. Они аналогичны октаэдрическим позициям триоктаэдрических Mg, Fe слюд. Избыточный заряд атомов R^{3+} (Al, Fe^{3+}) в октаэдрах "талкового" слоя компенсируется частичным замещением $\text{Si}^{4+} \leftarrow \text{Al}^{3+}$ в тетраэдрических позициях пакета. "Бруситовый" слой содержит $M3$ и $M4$ октаэдры состава $M(\text{OH})_6$ в отношении 2 : 1.

Анализ зависимостей спектроскопических характеристик (значений энергии ν ППЗ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ и полос dd -переходов) ионов Fe^{2+} — одного из основных компонентов состава железистых хлоритов — от геометрических параметров вмещающих эти ионы октаэдрических позиций хлоритовой структуры основывается на выводах теорий кристаллического поля и молекулярных орбиталей. Отметим некоторые частные моменты, важные для понимания кристаллохимической информативности спектроскопических характеристик минералов.

1. Параметр кристаллического поля Dq , называемый также силой кристаллического поля, отражает размер октаэдрических позиций, занятых $3d^N$ -ионами, в соответствии с каноническим соотношением $10Dq = \text{const} \cdot R^{-5}$, где R — межатомное расстояние $3d^N\text{—O}$ [16]. Величина Dq для ионов Fe^{2+} рассчитывается как среднее из значений ν_1 и ν_2 ян-теллеровских компонент dd -перехода $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$: $Dq\text{Fe}^{2+} = (\nu_1 + \nu_2)/20$ (табл. 2).

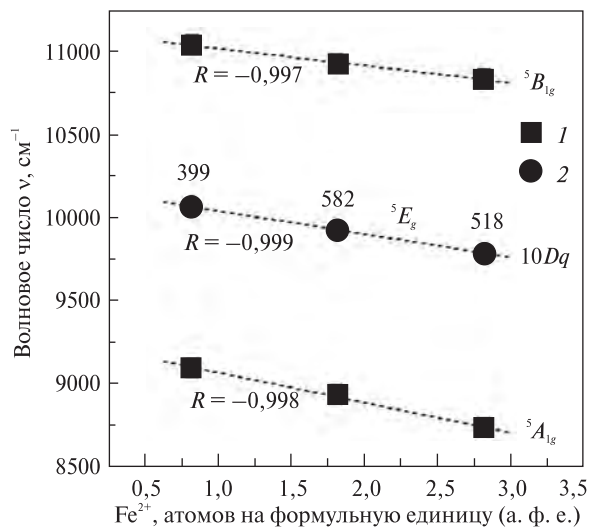


Рис. 4. Зависимость энергии полос поглощения ν_1 (переход $\rightarrow {}^5B_{1g}$) и ν_2 (переход $\rightarrow {}^5A_{1g}$) ионов Fe^{2+} (1) и параметра кристаллического поля $10Dq_{Fe^{2+}}$ (2) от содержания Fe^{2+} в изученных хлоритах

Fig. 4. Dependence of the energy of Fe^{2+} absorption bands ν_1 (transition $\rightarrow {}^5B_{1g}$) and ν_2 (transition $\rightarrow {}^5A_{1g}$) (1) and the crystal field parameter $10Dq_{Fe^{2+}}$ (2) on Fe^{2+} contents in chlorites studied

2. Интеркомбинационные электронные переходы на общую орбиталь соседних разнозарядных ионов железа, обуславливающие возникновение полос переноса заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ [16, 29], в значительной мере зависят от природы общих для взаимодействующих ионов лигандов, которые составляют общее ребро структурных позиций, содержащих эти ионы. Эффективные заряды таких общих лигандов, определяемые степенью ковалентности связи центральный ион — лиганды, контролируют степень взаимодействия (перекрывания) ор-

биталей ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . В так называемом нефелоксетическом ряду лигандов, ранжированных по способности к образованию ковалентных связей [16], наиболее типичные для силикатов лиганды O^{2-} и OH^- существенно различаются по этому качеству. Это служит основным аргументом для вывода о том, что эффективное взаимодействие с переносом заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ осуществляется только посредством общих кислородных лигандов. Добавим, что для изоструктурных серий минералов в качестве мерил энергетического барьера, создаваемого эффективными зарядами кислородов общего ребра O—O, можно использовать длину этого ребра. Последнее было подтверждено установлением четких корреляционных зависимостей $\nu_{ППЗ} Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} - d_{O-O}$ для изоструктурных серий амфиболов [10] и слюд [8].

Рис. 4 иллюстрирует зависимость спектральной позиции полос ν_1 (переход $\rightarrow {}^5B_{1g}$) и ν_2 (переход $\rightarrow {}^5A_{1g}$) ионов Fe^{2+} и величины $10Dq$ во вмещающих их октаэдрических позициях от содержания закисного железа в изученных образцах хлоритов (табл. 2). Как видим, с ростом концентрации ионов Fe^{2+} величина Dq закономерно уменьшается от 1007 см^{-1} (обр. 399, $Fe^{2+} = 0,78$ а. ф. е.) до 799 см^{-1} (обр. 518, $Fe^{2+} = 2,87$ а. ф. е.), что, в соответствии с приведенным выше соотношением $Dq = 1/R^5$, отражает увеличение межатомных расстояний $M-(O, OH)$, т. е. увеличение размера Fe^{2+} -содержащих октаэдрических позиций. Для сравнения укажем, что величина Dq в хлоритах, содержащих $\sim 0,50$ а. ф. е. закисного железа, составляет, по данным разных авторов, от $1037 [1]$ до $1045 \text{ см}^{-1} [17]$. Значения $Dq_{Fe^{2+}} 1040 \text{ см}^{-1}$

Таблица 3. Распределение разнозарядных ионов железа (а. ф. е.)

по "талковому" (Т) и "бруситовому" (Б) слоям в структурах хлоритов по данным структурных расшифровок

Table 3. The distribution of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions (a. p. f. u.) in octahedral sites of "talc layers" (Т) and "brucite layers" (Б) in the chlorite structures (on the refinement data)

Fe _{общ} , а. ф. е.	Fe ²⁺		Fe ³⁺		Fe ²⁺ _Т /Fe ²⁺ _Б	Источник
	Т	Б	Т	Б		
0,09	—	0,09	—	0,06	—	[24]
0,22	0,11	0,008	—	0,102	—	[32]
0,30	0,30	—	—	—	—	[20]
0,32	—	0,09	0,06	0,17	—	[34]
0,46	0,28	—	—	0,18	—	[21]
1,69	0,91	0,64	0,14	—	1,42	[26]
2,48	1,47	1,01	—	—	1,45	[33]
3,4	2,00	1,40	—	—	1,43	[27]

для клинохлора и 1017 см^{-1} для шамозита приведены в работе [6]. Увеличение размеров Fe^{2+} -содержащих октаэдров согласуется с большими размерами октаэдрически координированных ионов Fe^{2+} ($r_i = 0,78 \text{ \AA}$) по сравнению с ионами Mg ($r_i = 0,72 \text{ \AA}$) и Al ($r_i = 0,535 \text{ \AA}$) [28]. Добавим, что данные структурных исследований магнезиально-железистых слюд (см., например, работы [14, 19]), октаэдрические слои которых представлены аналогичными "хлоритовым" позициями $M1$ и $M2$, полностью подтверждают факт увеличения размеров этих позиций с ростом значения отношения $\text{Fe}^{2+}/(\text{Mg}, \text{Al})$.

Как отмечено выше, в кристаллической структуре триоктаэдрических хлоритов имеются четыре неэквивалентные октаэдрические позиции, занятые в разных соотношениях катионами R^{2+} и R^{3+} . В соответствии с результатами структурных расшифровок считается общепринятым, что наименьшая по размерам centrosymmetric позиция $M4$ полностью занята трехвалентными катионами — преимущественно Al , частично Fe^{3+} или Cr^{3+} , а Mg и Fe^{2+} распределяются по остальным трем позициям — $M1$, $M2$ и $M3$ [13]. Имеющиеся в литературе данные рентгеноструктурного исследования хлоритов по упорядочению ионов Fe^{2+} по октаэдрическим позициям "талькового" и "бруситового" слоев приведены в табл. 3.

Таким образом, интересующие нас ионы Fe^{2+} установлены в разных пропорциях во всех трех упомянутых позициях хлоритовой структуры, причем в относительно низкожелезистых образцах (до 0,30 а. ф. е.) Fe^{3+} располагается преимущественно в позициях $M1$ и $M2$ "талькового" слоя, а ионы Fe^{3+} — в "бруситовом" (позициях $M4$). Для высокожелезистых членов ряда клинохлор — шамозит, судя по приведенным в табл. 3 данным, распределение ионов Fe^{2+} по октаэдрическим позициям "талькового" и "бруситового" слоев подчиняется практически постоянному соотношению $\sim 1,5 : 1$, что соответствует соотношению числа "крупных" октаэдрических позиций $(M1 + 2M2)/2M3$ на элементарную ячейку и отражает примерно равное содержание Fe^{2+} во всех этих позициях. На фоне практически статистического распределения Fe^{2+} по октаэдрическим позициям "талькового" пакета некоторые исследователи отмечают слабое упорядочение Fe^{2+} в $M2$ [26, 32, 33].

На рис. 5 показана зависимость среднего межатомного расстояния $M-(\text{O}, \text{OH})$ в октаэдрических позициях $M1$, $M2$ и $M3$ от содержа-

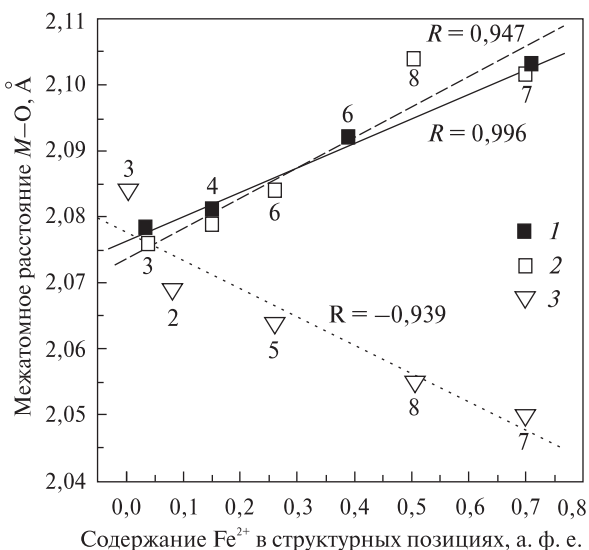


Рис. 5. Зависимость межатомного расстояния $M-O$ в структурных позициях $M1$ (1), $M2$ (2) и $M3$ (3) от содержания Fe^{2+} по данным структурных расшифровок: 2 — [24], 3 — [32], 4 — [20], 5 — [34], 6 — [26], 7 — [27], 8 — [33]

Fig. 5. Dependence of interatomic distances $M-O$ in structural sites $M1$ (1), $M2$ (2) and $M3$ (3) on Fe^{2+} contents in chlorites by literature data: 2 — [24], 3 — [32], 4 — [20], 5 — [34], 6 — [26], 7 — [27], 8 — [33]

ния в них ионов Fe^{2+} , построенная по данным структурных расшифровок образцов триоктаэдрических хлоритов с разным содержанием железа (ссылки на соответствующие работы даны на рис. 5). Как видим, повышение содержания Fe^{2+} приводит к заметному увеличению размеров $M1$ и $M2$ позиций и, как ни удивительно, к уменьшению межатомных расстояний в позиции $M3$ "бруситового" слоя*. Не комментируя этот несколько неожиданный факт, предположим тем не менее, что фиксируемое нами по изменению параметра кристаллического поля Dq увеличение межатомных расстояний $M-(\text{O}, \text{OH})$ с увеличением содержания железа в изученных хлоритах имеет место только в октаэдрических позициях "талькового" слоя. Соответственно, наблюдаемые в оптических спектрах хлоритов полосы поглощения ионов Fe^{2+} связаны с присутствием этих ионов в позициях $M1$ и/или $M2$, размеры которых весьма близки ($\Delta R = \pm 0,001-0,002 \text{ \AA}$) [21, 24, 32] или даже равны [27, 34]. Значение ширины ($\Delta \nu_{1/2}$) полос поглощения ν_1 и ν_2

* Только в работе [26] отмечается аномально высокое значение среднего расстояния $M-OH$ ($2,117 \text{ \AA}$) в позиции $M3$, содержащей 0,32 а. ф. е. Fe^{2+} и 0,64 а. ф. е. Mg .

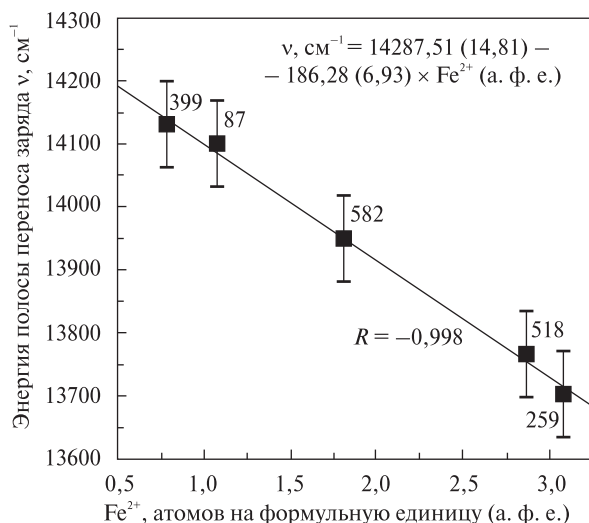


Рис. 6. Зависимость энергии полосы переноса заряда (ППЗ) $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ в оптических спектрах изученных хлоритов от содержания Fe^{2+} в образцах

Fig. 6. Dependence of energy of the charge transfer band (CTB) $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ in optical absorption spectra of studied chlorites on Fe^{2+} contents in samples

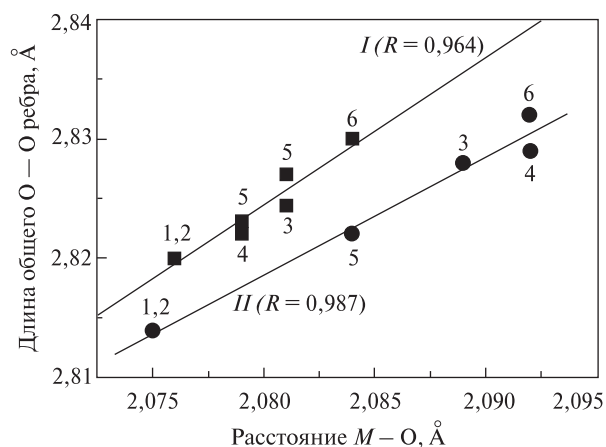


Рис. 7. Зависимость длины общего ребра О—О от величины межатомных расстояний М—О в октаэдрических позициях М2 (тренд I) и М1 (тренд II) "талковых" слоев структуры хлорита по данным структурных расщифровок: 1 — [25], 2 — [24], 3 — [32], 4 — [20], 5 — [34], 6 — [26], 7 — [27]

Fig. 7. Dependence of the length of common O—O edge on the interatomic distances M—O value in octahedral sites M1 (trend I) and M2 (trend II) of "talc layers" in the structure of chlorite by structural data: 1 — [25], 2 — [24], 3 — [32], 4 — [20], 5 — [34], 6 — [26], 7 — [27]

ионов Fe^{2+} в спектрах изученных хлоритов (табл. 2), соответствуя в целом величине этого параметра для типичных *dd*-переходов [16], также свидетельствует в пользу связи этих полос с близкими или равными по размеру ок-

таэдрическими позициями ионов Fe^{2+} . Такой вывод отнюдь не исключает присутствие ионов Fe^{2+} в МЗ-позициях "бруситового" слоя структуры изученных образцов: отсутствие или весьма слабая интенсивность полос поглощения Fe^{2+} , находящихся в этих позициях, могут быть обусловлены, по мнению В.М. Хоменко, изучавшего свойства полос поглощения Fe^{2+} (M1) и Fe^{2+} (M2) в оптических спектрах магнезиально-железистых слюд [7, 22], особенностями локальной симметрии МЗ-октаэдра и типом координирующих лигандов.

Как следует из выводов работы [8], определенная информация о характере распределения ионов Fe^{2+} в структуре хлоритов может быть получена в результате анализа зависимостей параметров (энергии и ширины) полос переноса заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ в оптических спектрах образцов от содержания в них закисного железа. Такая зависимость, иллюстрирующая высокую степень корреляции (коэффициент $R = -0,998$) значения энергии $\nu_{ППЗ}$ (cm^{-1}) с общим количеством ионов в кристаллохимической формуле (а. ф. е.) изученных нами хлоритов, приведена на рис. 6 и описывается следующим уравнением:

$$\nu_{ППЗ} (cm^{-1}) = 14287,51(\pm 14,81) - 186,28(\pm 6,93) \cdot Fe^{2+} (а. ф. е.).$$

Выше было отмечено, что электронное взаимодействие разнозарядных ионов железа с переносом заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ осуществляется с участием атомов кислорода общего для координационных полиэдров (в данном случае — октаэдров) взаимодействующих ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} ребра О—О. Это обстоятельство позволяет заключить, что наблюдаемые в оптических спектрах изученных хлоритов ППЗ $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ вызваны электронным взаимодействием разнозарядных ионов железа, находящихся только в октаэдрических позициях "талковых" слоев: $Fe^{2+}(M1) \rightarrow Fe^{3+}(M2)$ и/или $Fe^{2+}(M2) \rightarrow Fe^{3+}(M2)$. Дополнительным и в то же время существенным аргументом в пользу такого вывода служат значения ширины наблюдаемых ППЗ (3160—3340 cm^{-1}), типичные для "элементарных" (описываемых одной гауссианой) ППЗ $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ в оптических спектрах магнезиально-железистых слюд ряда флогопит — аннит [1, 7, 16, 17, 30].

Полосы аналогичной природы, связанные с ионами железа в октаэдрах "бруситовых" слоев — $Fe^{2+}(M3) \rightarrow Fe^{3+}(M4)$ или $Fe^{2+}(M3) \rightarrow$

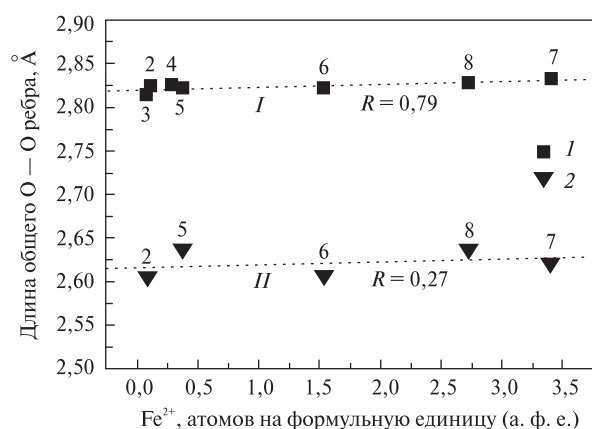


Рис. 8. Зависимость длины общего ребра О—О в парах $\text{Fe}^{2+}(M1)\text{—Fe}^{3+}(M2)$, $\text{Fe}^{2+}(M2)\text{—Fe}^{3+}(M2)$ (1) и $\text{Fe}^{2+}(M3)\text{—Fe}^{3+}(M4)$ (2) от содержания Fe^{2+} в соответствующих позициях по данным структурных расшифровок: 2 — [24], 3 — [32], 4 — [20], 5 — [34], 6 — [26], 7 — [27], 8 — [33]

Fig. 8. Dependence of the length of common O—O edge in pairs $\text{Fe}^{2+}(M1)\text{—Fe}^{3+}(M2)$, $\text{Fe}^{2+}(M2)\text{—Fe}^{3+}(M2)$ (1) and $\text{Fe}^{2+}(M3)\text{—Fe}^{3+}(M4)$ (2) on Fe^{2+} contents in respective sites by structural data: 2 — [24], 3 — [32], 4 — [20], 5 — [34], 6 — [26], 7 — [27], 8 — [33]

→ $\text{Fe}^{3+}(M3)$, в измеренных нами диапазонах оптического спектра не установлены, что можно объяснить спецификой лигандного состава общих ребер, представленных в октаэдрах этих слоев только ионами OH^- .

Как было отмечено выше, значение энергии ППЗ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в оптических спектрах четко коррелирует с длиной лигандного ребра, общего для координационных октаэдров взаимодействующих разнозарядных ионов железа. Понятно, что длина этого ребра определяется размером "спаренных" октаэдрических позиций ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , что в случае хлоритов подтверждается данными структурных расшифровок (рис. 7). С другой стороны, рост содержания Fe^{2+} в хлоритах ведет к увеличению размеров содержащих эти ионы структурных позиций, по крайней мере позиций $M1$ и $M2$ (рис. 5), и, естественно, к увеличению размеров общих для этих позиций ребер О—О, что отражено в приведенной на рис. 8 положительной корреляции этих параметров (тренд I, $R = 0,79$). В то же время эта же зависимость для октаэдрических позиций "бруситовых" слоев (рис. 8, тренд II, $R = 0,27$) практически отсутствует, что лишним раз подтверждает справедливость отнесения наблюдаемых в спектрах изученных хлоритов ППЗ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ к электронным переходам с переносом заряда в кластерах $[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_{10}]^{15-}$ "тальковых" слоев.

Весьма соблазнительно, конечно, связать слабые широкие полосы в области $16350\text{—}16750\text{ см}^{-1}$ в спектрах хлоритов (рис. 2) с процессом переноса заряда $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в "бруситовых" слоях, учитывая в целом меньший размер и, соответственно, более короткие общие ребра октаэдрических позиций этого фрагмента структуры хлоритов. Возникновение таких полос теоретически возможно в случае частичного вхождения высокозарядных ионов Fe^{3+} в $M3$ -позиции (образование пар $\text{Fe}^{2+}(M3)\text{—Fe}^{3+}(M3)$) с одновременной зарядовой компенсацией — заменой OH^- -лигандов общего ребра ионами кислорода. Такая ситуация если и имеет место, то весьма ограниченно и не отражает реальной картины распределения разнозарядных ионов железа в октаэдрических позициях "бруситовых" слоев.

Вернемся к обсуждению приведенной выше зависимости значения энергии ППЗ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в оптических спектрах изученных хлоритов от общего содержания двухвалентного железа в образцах. С учетом изложенных выше соображений следует рассмотреть два варианта интерпретации этой зависимости, а именно: 1) все двухвалентное железо располагается в октаэдрических позициях "тальковых" слоев изученных нами хлоритов и 2) ионы Fe^{2+} распределены по октаэдрическим позициям "тальковых" ($M1$ и $M2$) и "бруситовых" ($M3$) слоев в строго определенной для всех изученных образцов пропорции. Первое предположение находится в явном противоречии с данными структурных расшифровок железистых хлоритов (табл. 3) и не может быть принято. Второе вполне согласуется с данными по распределению ионов Fe^{2+} по структурно неэквивалентным позициям высокожелезистых хлоритов [26, 27, 33], согласно которым распределение $\text{Fe}^{2+}_{\text{тальк}} : \text{Fe}^{2+}_{\text{брусит}}$ соответствует практически постоянному отношению $1,5 : 1$. Выше отмечено, что эти цифры отражают число "крупных" октаэдрических позиций ($M1 + 2M2$) : $2M3$ в элементарной ячейке структуры хлоритов и свидетельствуют о примерно равном содержании Fe^{2+} во всех этих позициях. Весьма вероятно, что подобное распределение ионов двухвалентного железа имеет место в рассмотренных в данной работе железистых хлоритах.

Авторы искренне признательны М.Н. Тарану за помощь в измерении оптических спектров поглощения хлоритов.

1. *Бахтин А.И.* Пороодообразующие силикаты : оптические спектры, кристаллохимия, закономерности окраски, типоморфизм. — Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1985. — 191 с.
2. *Кепежинская К.Б.* Статистический анализ хлоритов и их парагенетические типы. — М. : Наука, 1965. — 135 с.
3. *Кравченко Г.Л.* Пороодообразующие минералы Сорokinской тектонической зоны (Приазовье). 4. Слоистые силикаты // *Мінерал. журн.* — 2004. — **26**, № 4. — С. 34—44.
4. *Минералы* : Справ. Т. IV, вып. 1. — М. : Наука, 1992.
5. *Павлишин В.И., Платонов А.Н., Польшин Э.В. и др.* Слюды с железом в четверной координации // *Зап. Всесоюз. минерал. о-ва.* — 1978. — Вып. 2. — С. 165—180.
6. *Платонов А.Н.* Природа окраски минералов. — Киев : Наук. думка, 1976. — 264 с.
7. *Платонов А.Н., Таращан А.Н., Хоменко В.М. и др.* Спектроскопия породообразующих слоистых силикатов : Отчет ИГМР НАН Украины. — Киев, 2005. — 302 с.
8. *Платонов А.Н., Хоменко В.М., Шурига Т.Н.* Оптические спектры поглощения и распределение ионов железа в структурах литиево-железистых слюд // *Геохимия.* — 2009. — № 2. — С. 184—196.
9. *Таращан А.М., Платонов О.М., Хоменко В.М., Чайя М.* Про структурні позиції іонів Cr^{3+} у хлоритах // *Зап. Укр. мінерал. т-ва.* — 2006. — Вип. 3. — С. 173—177.
10. *Хоменко В.М., Литвин М.А., Платонов А.Н.* Полосы переноса заряда $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ в оптических спектрах амфиболов : кристаллохимические факторы контроля // *Минерал. журн.* — 1986. — **8**, № 6. — С. 3—11.
11. *Хоменко В.М., Платонов А.Н., Краснова Н.И.* Оптические свойства флогопитов Ковдорского массива // *Изв. АН СССР. Сер. геол.* — 1991. — № 12. — С. 94—105.
12. *Albee A.L.* Relationships between the mineral association, chemical composition and physical properties of the chlorite series // *Amer. Miner.* — 1962. — **47**. — P. 851—870.
13. *Bailey S.W.* Chlorites : structures and crystal chemistry // *Rev. Miner.* — 1988. — **19**. — P. 347—403.
14. *Bohlen S.R., Peacor D.R., Essene E.J.* Crystal chemistry of a metamorphic biotite and its significance in water barometry // *Amer. Miner.* — 1980. — **65**. — P. 55—62.
15. *Burns R.G.* Intervalence transitions in mixed-valence minerals of iron and titanium // *Ann. Rev. Earth Planet Sci.* — 1981. — **9**. — P. 345—383.
16. *Burns R.G.* Mineralogical application of crystal field theory. — Cambridge : Cambr. Univ. Press, 1993. — 550 p.
17. *Faye G.H.* The optical absorption spectra of iron in six-coordinate sites in chlorite, biotite, phlogopite and vivianite. Some aspects of pleochroism in the sheet silicates // *Can. Miner.* — 1968. — **9**, No 3. — P. 403—425.
18. *Foster M.D.* Interpretation of the composition and a classification of the chlorites // *U.S. Geol. Surv. Profess. Pap.* — 1962. — **414-A**. — P. 1—33.
19. *Hazen R.M., Burnham C.W.* The crystal structures of one-layer of phlogopite and annite // *Amer. Miner.* — 1973. — **58**. — P. 889—900.
20. *Joswig W., Fuess H., Rothbauer R. et al.* A neutron diffraction study of one-layer triclinic chlorite (penninite) // *Ibid.* — 1980. — **65**. — P. 349—352.
21. *Joswig W., Fuess H.* Refinement of a one-layer triclinic chlorite // *Clays and Clay Miner.* — 1990. — **38**. — P. 216—218.
22. *Khomenko V.M.* Optical absorption spectra of rock-forming biotites and phlogopites // *Abstr. IMA 16th General Meet.* — Pisa, Italy, 1994. — P. 202.
23. *Laird J.* Chlorites : Metamorphic petrology // *Rev. Miner.* — 1988. — **19**. — P. 405—453.
24. *Nelson D.O., Guggenheim S.* Inferred limitation to the oxidation of Fe in chlorite : A high-temperature single-crystal X-ray study // *Amer. Miner.* — 1993. — **78**. — P. 1197—1207.
25. *Phillips T.L., Loveless J.K., Bailey S.W.* Cr^{3+} -coordination in chlorites : a structural study of chromian chlorites // *Ibid.* — 1980. — **65**. — P. 112—122.
26. *Rule A.C., Bailey S.W.* Refinement of the crystal structure of a monoclinic ferroan clinocllore // *Clays and Clay Miner.* — 1987. — **35**. — P. 129—138.
27. *Schiroso H., Bailey S.W.* Chlorite polytypism : III. Crystal structure of an orthohexagonal iron chlorite // *Amer. Miner.* — 1965. — **50**. — P. 868—885.
28. *Shannon R.D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr. A.* — 1976. — **32**. — P. 751—767.
29. *Sherman D.M.* Molecular orbital (SCF-X α -SW) theory of metal-metal charge transfer processes in minerals. I. Application to Fe^{2+} - Fe^{3+} charge transfer and electron delocalization in mixed valence iron oxides and silicates // *Phys. and Chem. Miner.* — 1987. — **14**. — P. 355—363.
30. *Smith G.* Low-temperature optical studies of metal-metal charge-transfer transitions in various minerals // *Can. Miner.* — 1977. — **15**. — P. 500—507.
31. *Smith G., Strens R.G.J.* Intervalence transfer absorption in some silicate, oxide and phosphate minerals // *The Physics of Mineral and Rocks.* — New York : Wiley, 1976. — P. 583—612.
32. *Smith J.R., Dyar M.D., May H.M. et al.* Crystal structure and Mössbauer spectroscopy of an ordered triclinic clinocllore // *Clays and Clay Miner.* — 1997. — **45**. — P. 544—550.

33. Walker J., Bish D.L. Application of rietveld refinement techniques to a disorder Pb Mg-chamosite // *Ibid.* — 1992. — 40. — P. 319—322.
34. Zheng H., Bailey S.W. Structures and intergrown triclinic and monoclinic Pb chlorites from Kenya // *Ibid.* — 1989. — 37. — P. 308—316.

Ин-т геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеновко НАН Украины, Киев

Поступила 22.10.2009

РЕЗЮМЕ. З метою дослідження характеру та ступеня впливу іонів Fe^{2+} на параметри октаедричних позицій кристалічної структури хлоритів із застосуванням методу оптичної спектроскопії вивчені зразки залізистих хлоритів ($\text{Fe}^{2+} = 0,78\text{—}3,08$ а. ф. о.) з метасоматично змінених порід Західного Приазов'я. Спектрам поглинання всіх вивчених зразків властиві інтенсивна широка смуга переносу заряду (СПЗ) $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ з максимумом в інтервалі $14230\text{—}13700$ cm^{-1} та дві смуги dd -переходів у іонах Fe^{2+} . Встановлено високий ступінь кореляції ($r = -0,999$) між параметром кристалічного поля Dq , який розрахований за значеннями ν dd -смуг іонів Fe^{2+} , та вмістом останніх у вивчених зразках. Згідно з рівнянням $10Dq = \text{const} \cdot R^{-5}$, це відображує збільшення міжатомних відстаней $R_{(M-O)}$ у октаедричних позиціях "талькових" шарів по мірі зростання вмісту в них іонів Fe^{2+} . Високий ступінь кореляції ($r = -0,998$) встановлений також для залежності $\nu_{\text{ППЗ}}$ (cm^{-1}) — Fe^{2+} (а. ф. о.), яка описується рівнянням: $\nu_{\text{ППЗ}}$ (cm^{-1}) = $14287,51 (\pm 14,81) - 186,28 (\pm 6,93) \cdot \text{Fe}^{2+}$ (а. ф. о.). Відповідно до нових уявлень щодо основних структурних чинників, що визначають значення енергії $\nu_{\text{ППЗ}}$, зроблений висновок про зв'язок цієї смуги в спектрах хлоритів з електронною взаємодією іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} у сусідніх октаедричних позиціях "талькових" шарів зі спільними O—O ребрами. На підставі чіткої залежності $\nu_{\text{ППЗ}}$ — Fe^{2+} (а. ф. о.) зроблений висновок про розподіл іонів Fe^{2+} між октаедричними позиціями "талькових" ($M1$, $M2$) і "бруситових" шарів ($M3$) у одній для всіх вивчених залізистих хлоритів строго визначеній пропорції (скоріш за все 1,5 : 1), що узгоджується з результатами структурних досліджень.

SUMMARY. Five samples of ferroan trioctahedral chlorites ($\text{Fe}^{2+} = 0.78\text{—}3.08$ a. p. f. u.) from metasomatically altered rocks of the Western Peri-Azovian Area (Ukraine) were investigated by optical absorption spectroscopy with the aim to study the influence of Fe^{2+} ions concentration on geometrical parameters of octahedral sites in crystalline structure of chlorites. In spectra of the studied chlorite a strong broad charge transfer bands (CTB) $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ at $14230\text{—}13700$ cm^{-1} and two dd -bands of octahedrally coordinated Fe^{2+} ions were observed. A very high degree of correlation ($r = -0.999$) between Fe^{2+} contents and crystal field parameter Dq caused by an increase of $R_{(M-O)}$ in Fe^{2+} -centered octahedral sites of "talc layers" in accordance with the relation $10Dq = \text{const} \cdot R^{-5}$ was revealed. A similar correlation ($r = -0.998$) was established for the dependence ν_{CTB} (cm^{-1}) — Fe^{2+} (a. p. f. u.), that is described by the relation ν_{CTB} (cm^{-1}) = $14287.51 (\pm 14.81) - 186.28 (\pm 6.93) \cdot \text{Fe}^{2+}$ (a. p. f. u.). On the basis of a new conception concerning the structural control of the CTB-energy and partly discussed in the paper, it was concluded that these bands are connected with electronic interaction of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in adjacent octahedral sites of "talc layers" because only $M1\text{—}M2$ and $M2\text{—}M2$ sites have common O—O edges. Since the length of the latter as well as sizes of Fe^{2+} -containing octahedra depend on the Fe^{2+} contents, the ν_{CTB} -values reflect the above strong correlation. It was also assumed that Fe^{2+} ions are distributed between octahedral sites of "talc layers" ($M1$, $M2$) and "brucite layers" ($M3$) of the ferroan chlorite studied in strictly determined proportion (most probably 1.5 : 1, respectively) in accordance with data of structural studies. The sample 21-93-b from the studied collection, which was determined formerly as ferroan chlorite (48.2 wt. % FeO) is described in the present paper as cronstedtite. The composition features of the above sample (see Table 1) and its crystal-chemical formula ($(\text{Fe}_{2,62}^{2+} \text{Mg}_{0,41})[(\text{Si}_{1,8} \text{Fe}_{0,22}^{3+})\text{O}_5](\text{OH})_4$) are nearly identical to ones for typical cronstedtite, which was often considered as the product of chlorite alteration. In the Ellc-polarized optical absorption spectrum of this sample a very strong band $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ and typical narrow dd -bands of tetrahedrally coordinated Fe^{3+} -ions are observed that conforms to the crystal-chemical peculiarities of the mineral.

UDC 549.328/.334(437.6 + 477)

V. Melnikov, S. Jeleň, S. Bondarenko,
T. Balintová, D. Ozdín, A. Grinchenko

COMPARATIVE STUDY OF Bi-Te-Se-S MINERALIZATIONS IN SLOVAK REPUBLIC AND TRANSCARPATHIAN REGION OF UKRAINE. PART 2. CRYSTAL CHEMISTRY AND GENESIS OF LAYERED BI-TELLURIDES

Bismuth tellurides of layered structure (tetradymite group) are characteristic minerals of metasomatically altered neovolcanites of Slovakia and Ukrainian Transcarpathians. Tsumoite, pilsenite and joseite (*A* and *B*) are established in both regions, but the tetradymite is not found in Transcarpathians. Two new minerals, telluronevskite and vihorlatite, are found in Slovakia. Phase Bi_2Te (X-ray, microprobe) that forms epitaxial intergrowths with pilsenite is determined in Transcarpathians (Il'kivtsy). Se-joseite-*B*, Se-tsumoite, Te-bismuthite, phase $\sim \text{Bi}_2\text{SeS}$ (intermediate phase between nevskite and ingodite) and phase with stoichiometry of A_3X_2 ($A = \text{Bi}$; $X = \text{Te, Se, S}$) are determined in globules of native bismuth (Smerekiv Kamin') by microprobe analysis, but the number of anions X varies from $\text{Bi}_3\text{Te}_{1.5}\text{S}_{0.5}$ to $\text{Bi}_3\text{TeSe}_{0.5}\text{S}_{0.5}$. The temperature of formation of layered bismuth tellurides is estimated within the interval 350–100 °C.

E-mail: alexgrin@univ.kiev.ua

The data of localisation of tellurides within the territory of Slovakia and Transcarpathian region of Ukraine and typical mineral associations found here were discussed in the first part of the article [13]. As layered tellurides of bismuth are established both in Transcarpathian region of Ukraine and Slovakia they can be taken as the object to do comparative study of their crystallochemistry. Table 1 and 2 show crystallochemical formulas of bismuth tellurides found in both these regions. We would like to note, that chemical analyses are not given for all minerals listed in [13] (Table 1). Therefore, the data summarized in Table 1 do not completely display all the crystallochemical features of bismuth tellurides of Slovakia. Predominant mineral varieties are related to such structural types as tetradymite (A_2X_3), tsumoite (AX) and pilsenite (A_4X_3). There are also some problematic species of bismuth tellurides that have not been studied enough yet. The same situation is observed with

tellurides of Transcarpathians which crystallochemical formulas are listed in Table 2.

Tetradymite and tellurobismuthite. In spite of the fact that tetradymite and tellurobismuthite are the most widespread tellurides in Slovakia a number of chemically characterised samples is limited to several manifestations (Table 1). Their compositions are close to stoichiometric, but tetradymite from Smolník and Úhorná localities shows high selenium content (0.26 Se on f. u.). Tetradymite from Zupkov is the first finding of this mineral (A. Wehrle, 1831). The parameters of the trigonal unit cell ($a = 4.2496(7) - 4.2463(6) \text{ \AA}$, $c = 29.576(6) - 29.560(4) \text{ \AA}$, $V = 462.6(1) - 461.6(1) \text{ \AA}^3$) are in accordance with calculated formula $(\text{Bi}_{1.97} \times \text{As}_{0.01})_{1.98} (\text{Te}_{2.00} \text{S}_{0.96} \text{Se}_{0.06})_{1.02}$ [16]. Strangely enough but tetradymite has not been found in the Transcarpathian region of Ukraine till now. Sulphur bearing tellurobismuthite from Sauliak shows significant amount of lead (0.54 Pb p. f. u.) (Table 2).

Tsumoite and similar minerals. Tsumoite from Smolník and Úhorná contains about 0.16 Cu on

© V. Melnikov, S. Jeleň, S. Bondarenko,
T. Balintová, D. Ozdín, A. Grinchenko, 2010

f. u. As the replacement of large Bi by transitive elements (Ni, Co, Fe, Cu) is rather limited, high contents of copper seem strangely enough. Telluronevskite is the new bismuth telluride found in Slovakia [15]. Formula Bi_3TeS_2 represents stoichiometrically idealized composition, but ratio Bi : (Te + Se + S) = 1 : 1 indicates its relation to minerals of tsumoite subgroup. The ratio of Te : (Se + S) \approx 1 : 2 is rather similar to nevskite than to tsumoite. Vihorlatite $\text{Bi}_{21.90}\text{Se}_{17.40}\text{Te}_{4.10}\text{S}_{1.60}$ shows stable chemical composition with low contents of Sb, Au and Ag [17]. Based on the ratio of Bi : (Te + Se + S) \approx 1 : 1 vihorlatite is much closer to nevskite, which formula can be represented as Bi $(\text{Te}_{0.19} \times \text{Se}_{0.79} \text{S}_{0.07})_{1.05}$ (AX type of structure). However more structural investigations to substantiate this assumption are necessary.

In the Transcarpathian region of Ukraine the composition of tsumoites is different for three different types of metasomatites (Table 2). Tsumoite from quartz-turmaline metasomatites of tract Podulky contains small amount of silver (up to 0.18 Ag p. f. u.) and insignificant admixtures of Pb and Sb. Tsumoite from montmorillonite-hydromica metasomatites of Il'kivtsy is characterized by complete absence of any Se and S admixtures. But one interesting feature typical of lamellar bismuth tellurides is observed in this area. Very often the plates of this mineral are comprised by pilsenite and tsumoite, but single-phase plates were also

found here. In the area of Smerekiv Kamin' tsumoite was found in bismuth globule separated from montmorillonite. Tsumoite shows wide range of tellurium, selenium and sulfur contents (in p. f. u.): Te — 0.18—0.72, Se — 0.40—0.17, S — 0.37—0.03. Thus, formally these minerals should be named as seleno-sulfo-tsumoites, and phases with the minimum contents of tellurium show their similarity to sulfonevskite (Table 2).

Pilsenite, joseite and similar minerals. The selenium bearing pilsenite from Hnúšťa location is interesting to study due to its high arsenic contents that reach 0.22 As p. f. u. (Table 1). Two joseites (*A* and *B*) from Chyžne contain lead (0.16 p. f. u.) that indicates to the isomorphism between Pb and Bi in pilsenite structural type (A_4X_3). Wide isomorphism between S and Se is found in ikonulite-laitakarite series (Smolník and Úhorná), but there are no data available about tellurium contents in these minerals (Table 1).

In Transcarpathians layered tellurides of pilsenite subgroup are represented by pilsenite and joseites (Table 2). The whole absence of any admixtures of S and Se is typical for pilsenite, as well as for tsumoite from metasomatites of Podulky and Il'kivtsy areas.

Bismuth globules from Smerekiv Kamin' do not contain pilsenite (Table 2), but selenium bearing joseite is usually found in them (Fig. 1). Joseite-*A* shows selenium content ranging from 0.1 to 0.83 of

Table 1. The crystallochemical characteristics of layered tellurides of bismuth of Slovakia

A_mX_n	Mineral	Formula	Location
A_2X_3	Tetradymite	$(\text{Bi}_{1.82}\text{Sb}_{0.13}\text{Cu}_{0.06})_{2.01}(\text{Te}_{1.96}\text{Se}_{0.04}\text{S}_{0.99})_{2.99}$ $(\text{Bi}_{1.84}\text{Sb}_{0.05}\text{Cu}_{0.05}\text{Pb}_{0.04})_{2.00}(\text{Te}_{1.78}\text{Se}_{0.26}\text{S}_{0.84})_{2.88}$ $(\text{Bi}_{1.97}\text{As}_{0.01})_{1.98}(\text{Te}_{2.00}\text{S}_{0.96}\text{Se}_{0.06})_{3.02}$	Katarínska Huta Smolník and Úhorná Župkov
	Tellurobismuthite	$(\text{Bi}_{2.01}\text{Ag}_{0.07}\text{Au}_{0.02}\text{Cd}_{0.01})_{2.11}(\text{Te}_{2.84}\text{Se}_{0.03})_{2.87}$	Kokava nad Rimavicom
AX	Tsumoite	$(\text{Bi}_{0.97}\text{As}_{0.03}\text{Pb}_{0.03}\text{Fe}_{0.03}\text{Cu}_{0.02})_{1.08}(\text{Te}_{0.80}\text{Se}_{0.14}\text{S}_{0.02})_{0.96}$ $(\text{Bi}_{1.77}\text{Cu}_{0.16}\text{Pb}_{0.09})_{2.02}(\text{Te}_{0.89}\text{Se}_{0.72}\text{S}_{0.37})_{1.98}$	Hnúšťa Smolník and Úhorná
	Telluronevskite	$(\text{Bi}_{2.92}\text{Pb}_{0.02})_{2.94}(\text{Te}_{1.01}\text{Se}_{1.73}\text{S}_{0.32})_{3.06} \approx \text{Bi}_{0.95}(\text{Te}_{0.33}\text{Se}_{0.57}\text{S}_{0.11})_{1.01}$	Poruba pod Vihorlatom, Remetske Hamre
	Vihorlatite	$\text{Bi}_{21.90}(\text{Se}_{17.40}\text{Te}_{4.10}\text{S}_{1.60})_{23.1}$	
A_4X_3	Pilsenite	$(\text{Bi}_{3.50}\text{Sb}_{0.03}\text{As}_{0.22}\text{Au}_{0.01}\text{Pb}_{0.07}\text{Cu}_{0.13})_{4.04}(\text{Te}_{2.72}\text{Se}_{0.35}\text{S}_{0.08})_{3.15}$	Hnúšťa
	Joseite- <i>A</i>	$(\text{Bi}_{4.11}\text{Sb}_{0.01}\text{Pb}_{0.16})_{4.28}(\text{Te}_{1.29}\text{S}_{1.41})_{2.70}$	Chyžne
	Joseite- <i>B</i>	$(\text{Bi}_{3.97}\text{Sb}_{0.01}\text{Pb}_{0.16})_{4.1498}(\text{Te}_{1.55}\text{Se}_{0.02}\text{S}_{1.30})_{2.87}$	
	Ikonulite-laitakarite	$A_{4.00}(\text{S}, \text{Se})_{3.08}$ up to $A_{4.00}(\text{Se}, \text{S})_{2.86}$ $A = \text{Bi} (+\text{Sb}, \text{Pb}, \text{Cu}, \text{Fe})$	Smolník and Úhorná
A_7X_{3+x}	Hedleite	$(\text{Bi}_{6.15}\text{Sb}_{0.69}\text{Cu}_{0.16})_{7.00}(\text{Te}_{2.49}\text{Se}_{0.88}\text{S}_{0.25})_{3.62}$	Smolník and Úhorná

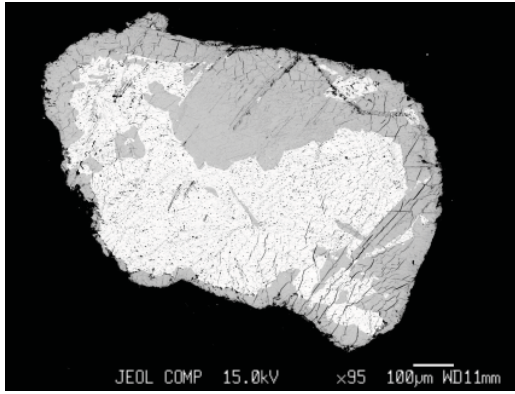


Fig. 1. Globule of bismuth (white) with margin of phase $\text{Bi}_{4.04}\text{Te}_{1.81}\text{Se}_{0.57}\text{S}_{0.58}$ (grey). Smerekiv Kamin'

Se p. f. u. Joseite-*B* is characterized by steady values of selenium content (0.5–0.6 Se p. f. u.), with ratio $\text{Se/S} \approx 1$. The compositions of jositites indicate that, despite fluctuations of sulphur/selenium ratio there is a tendency to maintain values of $\text{Te} : (\text{Se} + \text{S})$ ratio close to 1 : 2 for jositite-*A* and to 2 : 1 for jositite-*B*.

Insufficiently distinguished phases. Some tellurides enriched in bismuth ($\text{Bi} > X = \text{Te, Se, S}$) which composition is close to stoichiometry of Bi_6X_5 , Bi_3X_2 , Bi_2X or Bi_7X_3 should be related to this group. Baksanite ($\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{S}_3$) was established at Chyžné location (Table 1). This sulfotelluride is enriched by Bi and its structural formula can be rewritten as $(\text{Bi}_2\text{TeS})(\text{Bi}_4\text{TeS}_2)$. Thus the baksanite

Table 2. Crystallochemical characteristic of layered Bi-tellurides of Transcarpathian region of Ukraine

A_mX_n	Mineral	Formula	Location
A_2X_3	Tellurobismuthite	$(\text{Bi}_{1.53}\text{Pb}_{0.54})_{2.07}(\text{Te}_{2.51}\text{S}_{0.42})_{2.93}$	Sauliak
	Bismuthite	$\text{Bi}_{2.06}(\text{Te}_{0.51}\text{Se}_{0.04}\text{S}_{2.39})_{2.94}$	
AX	Nevskite-ingodite	$\text{Bi}_{1.05}(\text{Te}_{0.18}\text{Se}_{0.40}\text{S}_{0.37})_{0.95}$	Smerekiv Kamin'
		$\text{Bi}_{1.07}(\text{Te}_{0.51}\text{Se}_{0.26}\text{S}_{0.16})_{0.93}$	
		$\text{Bi}_{1.09}(\text{Te}_{0.54}\text{Se}_{0.22}\text{S}_{0.16})_{0.92}$	
	Se-tsumoite	$\text{Bi}_{1.08}(\text{Te}_{0.72}\text{Se}_{0.17}\text{S}_{0.03})_{0.92}$	
	Tsumoite	$(\text{Bi}_{0.920}\text{Ag}_{0.05})_{0.97}\text{Te}_{1.034}$	Podulky
		$(\text{Bi}_{0.850}\text{Ag}_{0.18})_{1.03}\text{Te}_{0.970}$	
$\text{Bi}_{0.96}\text{Te}_{1.04}$		Il'kivtsy	
$\text{Bi}_{3.00}\text{Te}_{0.92}$			
A_4X_3	Joseite- <i>A</i>	$\text{Bi}_{4.01}(\text{Te}_{0.86}\text{Se}_{0.10}\text{S}_{2.03})_{3.00}$	Smerekiv Kamin'
		$\text{Bi}_{4.04}(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.22}\text{S}_{1.86})_{2.93}$	
		$\text{Bi}_{4.00}(\text{Te}_{1.01}\text{Se}_{0.21}\text{S}_{1.78})_{3.00}$	
		$\text{Bi}_{4.09}(\text{Te}_{1.30}\text{Se}_{0.83}\text{S}_{0.78})_{2.91}$	
	Joseite- <i>B</i>	$\text{Bi}_{4.04}(\text{Te}_{1.81}\text{Se}_{0.57}\text{S}_{0.58})_{2.96}$	
		$\text{Bi}_{4.05}(\text{Te}_{1.75}\text{Se}_{0.55}\text{S}_{0.65})_{2.95}$	
	Pilsenite	$(\text{Bi}_{3.80}\text{Ag}_{0.10})_{3.90}\text{Te}_{3.06}$	Podulky
$\text{Bi}_{3.96}(\text{Te}_{2.91}(\text{Se, S})_{0.15})_{3.06}$		Il'kivtsy	
A_3X_2	Phase Bi_3Te_2	$\text{Bi}_{2.98}(\text{Te}_{0.84}\text{Se}_{0.55}\text{S}_{0.63})_{2.02}$	Smerekiv Kamin'
		$\text{Bi}_{2.93}(\text{Te}_{1.20}\text{Se}_{0.11}\text{S}_{0.67})_{2.07}$	
		$\text{Bi}_{2.99}(\text{Te}_{1.51}\text{S}_{0.50})_{2.01}$	
		$\text{Bi}_{3.02}(\text{Te}_{1.47}\text{S}_{0.50})_{1.97}$	
A_2X	Phase Bi_2Te	$\text{Bi}_{1.92}(\text{Te}_{0.51}\text{S}_{0.57})_{1.08}$	Il'kivtsy
		Bi_2Te	

Notes. The samples were analyzed with microprobe JXA-8200 in Analytical centre of NAS of Ukraine.

structure represents the interlaying of ingodite (Bi_2TeS) and josite-A (Bi_4TeS_2) blocks [14]. The presentation of structure of sulfotellurides as sequence of simple structural blocks (as example Bi_2Te_3 and Bi_2) is useful for interpretation of their interrelation [11, 12]. Taking into consideration the fact, that ingodite has structure similar to tsumoite, and josite does of pilsenite, the sequence of blocks in baksanite is possible to be represented as: $2 \text{Bi}_2\text{X}_3 \cdot \text{Bi}_2 \cdot \text{Bi}_2\text{X}_3 \cdot \text{Bi}_2 = 2\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.5}\text{S}_{0.5})_3 \times \text{Bi}_2 \cdot \text{Bi}_2(\text{Te}_{0.33}\text{S}_{0.66})_3 \cdot \text{Bi}_2$. Having designated blocks as in [12], $\text{Bi}_2\text{X}_3 = m$ and $\text{Bi}_2 = n$, we will receive the formula for baksanite as $5m + 4n$. If S be substituted by Te we will receive composition of hypothetical bismuth telluride, Bi_6Te_5 . This formula can be expressed as $\text{Bi}_3\text{Te}_{2+x}$ ($x = 0.5$). Tellurides of such composition are established in bismuth globules of occurrences from Smerekiv Kamin' [11].

However, as it is easy to see that the proportion of different blocks may be slightly changed. That disproportion may be a reason of the deviation of the telluride composition from stoichiometry.

Microprobe analyses of the Bi-tellurides often show the existence of the phase composition of which close to Bi_2Te . The following phase of Bi_2Te is distinctly fixed on X-ray pattern of pilsenite from Il'kivtsy area (Fig. 2, a, b). This phase forms thin intergrowths in pilsenite, with orientation along plane (0001) that is common for these phases (mixed-layering in Bi-tellurides [10]). Its composition was estimated on parameter with $c \approx 18 \text{ \AA}$. Moreover, phase $\sim\text{Bi}_4\text{TeS}$ was found in globules of bismuth from the Smerekiv Kamin' (Table 2). In addition, mineral Bi_2Te is described in the Ergeliach deposit (The Indigirka river, Siberia) in association with tellurobismuthite and native bismuth [3]. It is worth to note that the phase Bi_2Te does not necessary to be matched with hedleyite (Bi_7Te_3), which composition and parameters are considerably different [19]. The reality of the structure of the phase Bi_2Te was justified by HREM investigation [2].

The phase Bi_3Te_2 has been and still remains as a subject of discussions since such composition was assumed for "vehrlite" [4, 6, 7]. The possibility of existence of compounds as Bi_3X_2 ($X = \text{Te}, \text{S}$) has been shown in some papers [4, 5, 10]. Natural phases with idealized composition $\text{Bi}_3(\text{Te}_{1.33}\text{S}_{0.67})_2$ (mineral-K) and $\text{Bi}_3(\text{Te}_{0.5}\text{S}_{1.5})_2$ (mineral-P) were described in the paper by A. Godovikov et al. [4, 5]. And finally, phase $\text{Bi}_3(\text{Te}_{1.5}\text{S}_{0.5})_2$ was found in globules from the Smerekiv Kamin' (Fig. 3; Table 2). The main disadvantage of all investigations

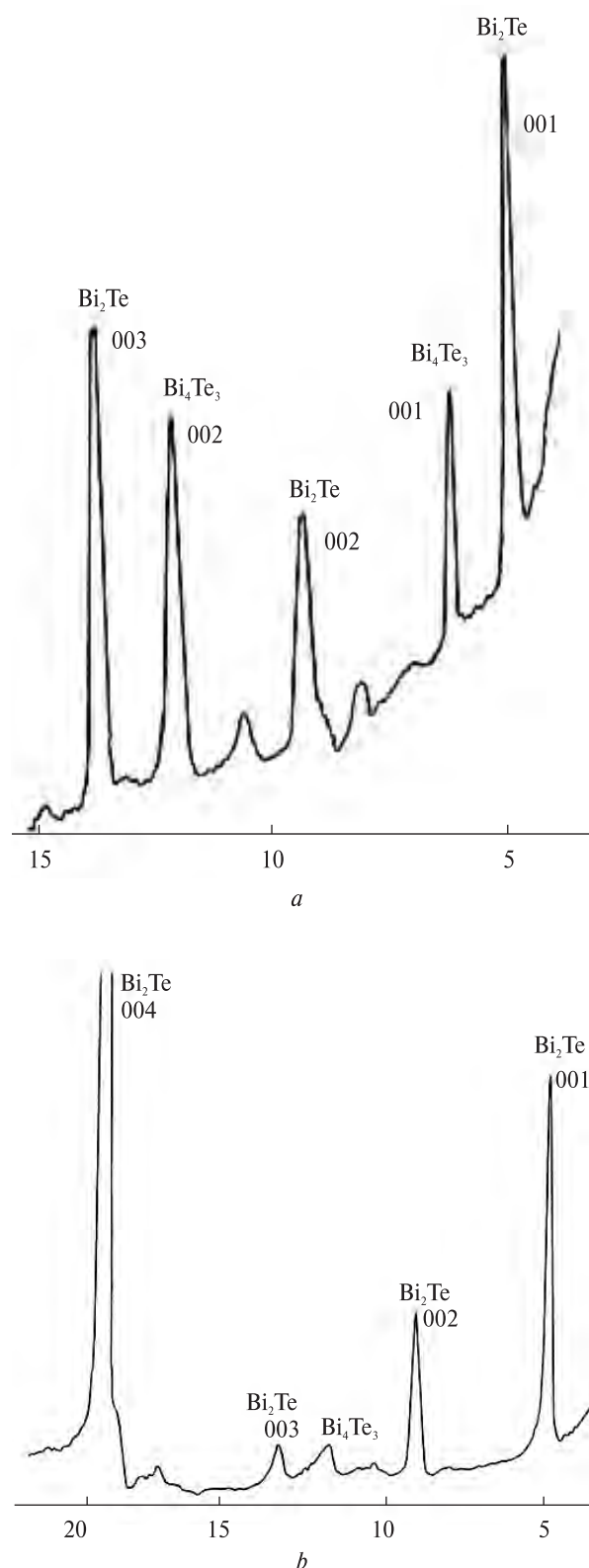


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of pilsenite samples (Il'kivtsy) containing Bi_2Te phase: a — intergrowth of pilsenite Bi_4Te_3 and phase Bi_2Te along plane (0001) of lamellar crystals. Diffraction pattern of plate oriented along cleavage plane; b — diffraction pattern of more clear phase Bi_2Te ; the weak reflections of pilsenite might be found

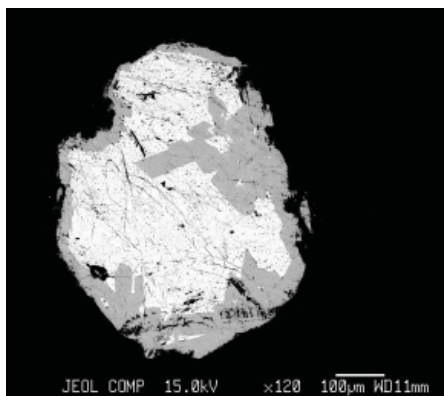


Fig. 3. Crystallisation of phase $\text{Bi}_{2.92} \times (\text{Te}_{0.93}\text{Se}_{0.59}\text{S}_{0.56})_{2.08}$ on boundary with native bismuth. Stoichiometric formula is $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{SeS}$ (Smerekiv Kamin')

carried out at studying phase Bi_3X_2 is the whole absence of reliable structural characteristics. It is mainly caused by the submicroscopic size of grains.

Genesis. Detailed discussion of genesis of tellurides was not the main aim of this paper. However the preliminary analyses of the available data allow us to make some conclusions. We note that there is dependence between composition of telluride and geochemical environment at which this mineral was crystallized. It looks naturally, because compositions of the mineral phases that form mineral association should reflect association of chemical elements at certain environment of mineralization. So, tellurides of silver, lead or bismuth can be formed only at the presence of these elements in hydrothermal solution and at the same time for their formation tellurium should be present in this solution at certain concentration values. For example, Beregovo gold deposit shows the presence of bismuth sulphosalts and bismuthinite, but bismuth tellurides have not been found here till now [8].

In [13] (Table 1) have been indicated the existence of three types of telluride mineralization in Slovakia that corresponds to different degrees of S, Se and Te fugacity.

1. Mineralization with the high fugacity of sulfur. The characteristic minerals of this type are represented by bismuthinite (Bi_2S_3), ikonolite (Bi_4S_3), tetradymite ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$), sulfö-skippenite (Bi_2TeS_2), joseite (Bi_4TeS_2). Telluride occurrences are localized in Dubrava, Katarínska Huta, Kokava and Rimavicou, Krokava, Rochovce, Banská Štiavnica and Hodruša areas. All these occurrences do not show any close association with volcanic processes.

2. Mineralization without manifestation of any separate fugacity of sulfur, selenium or tellurium.

For this type telluride associations with different relations S, Se and Te in their compositions are observed: a) Layered structures are represented by tetradymite, tsumoite, ikonolite (Bi_4TeS_2), pilsenite, laitakarite ($\text{Bi}_4\text{Se}_2\text{S}$), joseite-A, joseite-B and Se-hedleyite ($\text{Bi}_7\text{Te}_2\text{Se}$), native bismuth; b) Some other structures observed are bismuthinite, phase (Bi,Sb,Cu) $_3\text{S}_4$ (raklidgeite type), gustavite ($\text{Bi}_3 \times \text{PbAgS}_6$), baksanite ($(\text{Bi,Pb})_6\text{Te}_2\text{S}_3$), gladite ($\text{Bi}_3\text{PbCuS}_9$), hessite (Ag_2Te).

The following occurrences were found in Hnúšťa, Chyžné, Gemerská Poloma areas. For this type any association with volcanic processes have not been found.

3. Mineralization with high fugacity of tellurium. For this type it is possible to distinguish two groups of minerals: a) Layered tellurides of bismuth represented by tetradymite ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$), tsumoite (BiTe), pilsenite (Bi_4Te_3), joseite-B ($\text{Bi}_4\text{Te}_2\text{S}$), ingodite ($\text{Bi}(\text{Te, Se})$); b) Some other tellurides found represented by hessite (Ag_2Te), altaite (PbTe), petzite (Ag_3AuTe_2), stutzite (Ag_5Te_2), silvanite (AgAuTe_4), cervelleite (Ag_4TeS), weissite (Cu_3Te_3), rickardite ($\text{Cu}_3\text{Te}_2?$). All these tellurides are tellurides of Bi, Ag, Pb and Cu.

Telluride mineralization of this type is localised in Jasenie, Kremnica, Zupkov, Banská Štiavnica and Hodruša, Zlata Bana, Bysta, Poruba pod Vihorlatom and Remetske Hamre areas [13]. These occurrences are found to be confined to neovolcanites.

It is also worth to note that manifestations of tellurides with predominantly layered structures (namely tellurides of tetradymite group) show close association with secondary quartzite and argillizite formations.

Some interesting interrelation between minerals that form paragenetic association is observed in bismuth globules sampled from the Smerekiv Kamin' area. Besides native bismuth bismuth sulfotellurides and tellurides, bismuthinite and pyrite are found to be present in these globules. All mineralogical phases found in globules show close contact relation with native bismuth.

This fact indicates high bismuth abundance in mineral-forming environment with high activity of sulfur. It also results in the crystallization of bismuth rich phases such as joseite, pilsenite, $\text{Bi}_3(\text{Te, Se, S})_2$ and $\text{Bi}_2(\text{Te, S})$ (Table 2). The fact of occurrence of low-temperature association of Bi_2Te phase and bismuth rich tellurides were described in early paper [3]. It is possible that there is direct relation not only between amount of S and Se in structure

of bismuth tellurides but also between temperatures of their formation. The similar conclusion might be partly related to the values of bismuth content found in telluride, notably the more high bismuth content the more low temperature is.

The data on temperatures of telluride formation are rather rare. And only few publications represent data on composition of hydrothermal solutions. Some results are obtained after carrying out some complex investigation of hydrothermal veins of the Štiavnica-Hodruš ore district and discussed in paper by Maťo [9]. The phase relations in the Au-Ag-Te-(Se) and Bi-Te-S-(Se) systems compared with data on the thermometry of fluid inclusion indicate that: *a* — the temperature of the precipitation of tellurides was commonly between 310–150 °C; *b* — the fluid composition of solutions corresponds to the systems of H₂O — NaCl and H₂O — NaCl — KCl; *c* — the solution concentration values vary from 0.7 to 3.9 equiv. wt. % NaCl. Variable pressure (195–45 bars) indicates continuous opening of the system and transition from hydrostatic + litostatic to hydrodynamic conditions at shallow depths. Oxygen isotopic data on quartz (–4.0 to 15.2 ‰) and carbonates (+3.5 to 25.1 ‰), as well as the δD values of chlorite and kaolinite indicate progressively increasing percentage of meteoric waters during the later mineralization stages (–52 to –113 ‰). The values of the δ³⁴S of sulphides show that isotopic composition corresponds to the δ³⁴S of fluids, which were separated from the uncontaminated granitic magmas, the δ³⁴S values of melt varied from –3 to +3 ‰ [9].

Temperatures of the formation stages of the main mineral associations found in Saulak deposit were determined with the help of studying of gaseous-liquid inclusions and mineral parageneses: 1 — gold-pyrite-quartz: 390–320 °C; 2 — gold-sulfide-telluride: 270–200 °C; 3 — gold-mica-carbonate: 220–160 °C [1]. Thus, lead and silver tellurides were formed at middle tempera-

tures. Since the tellurobithmutite is commonly found as separated from other tellurides, gold and sulfides this fact allows us to assume, that its crystallization occurred at more low temperatures.

According to the data published in [18] the homogenization of essentially gaseous inclusions found in quartz sampled from quartz-turmaline metasomatites occurred at temperatures more than 250 °C. So it is possible to assume, that the tsumoite crystallization temperature was also high. This facts indicates possible tsumoite crystallization at the stage of pre-metasomatic cracks formation and its close association with pyrite and arsenopyrite. These cracks played a role of conduits for the fluid saturated with gases, that cause the processes of metasomatic alteration. Thus, bismuth tellurides are possible to be crystallized in the range from the middle (350–300 °C) to the lowest (150–100 °C) temperatures.

Conclusions. Tellurides and sulfotellurides of layered structure are found widespread in locations of gold associated with epithermal alteration processes of volcanic rocks. Their composition depends on environment conditions, first of all, geochemical features, S and Te activity and crystallization temperatures. The deviation from stoichiometrical composition is typical of tellurides and sulfotellurides that commonly cause the uncertainty at their classifications. More detailed structural and chemical investigations are needed for many mineral phases to be precisely distinguished.

Acknowledgements. This paper has been prepared according to the project of international cooperation between M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the National Academy of Sciences of Ukraine and Geological Institute of Slovak Academy of Sciences. The title of the project is "Comparative mineralogical-geochemical analysis of Au-Ag-Bi-Te-Se neovolcanic mineralization of Ukraine and Slovakia (Carpathian region)". This study was supported by of VEGA grant UK/231/2009.

1. Bobrov O.B., Sivoronov A.O., Gursky D.S. et al. Geological and genetical typification of Ukraine gold deposit. — Kyiv, 2004. — 386 p. (in Russian).
2. Ciobanu C.L., Pring A., Cook N.J. et al. Chemical-structural modularity in the tetradymite group : A HRTEM study // Amer. Miner. — 2009. — 94. — P. 517–534.
3. Gamyarin G.N., Leskova N.V., Vyal'sov L.N., Laputina I.P. Bismuth tellurides — Bi₂Te and BiTe — in deposits North-East USSR // Proc. All-Union Miner. Soc. — 1980. — Pt. 109, No 2. — P. 230–235 (in Russian).
4. Godovikov A.A., Kochetkova, K.V., Lavrentyev, Y.G. Bismuth tellurides from the deposit Sokhondo // Ibid. — 1971. — Pt. 109, No 3. — P. 257–265 (in Russian).
5. Godovikov A.A., Kochetkova, K.V., Lavrentyev, Y.G. On the systematization of bismuth sulfotellurides and tellurides // Ibid. — 1971. — 100, No 4. — P. 417–428 (in Russian).
6. Kukovsky E.G., Lazarenko E.A. Wehrlite from Transcarpathians // Geol. Journ. — 1959. — 19, No 4. — P. 91–92 (in Ukrainian).

7. Lazarenko E.K., Lazarenko E.A., Baryshnikov E.K., Malygina O.A. Mineralogy of Transcarpathians. — Lvov : Publ. House of Lvov. Univ., 1960. — 140 p. (in Russian).
8. Matkovsky O.I., Yasinskaya A.A., Stepanov V.B. Lead and silver tellurides on Transcarpathians // Rept. Acad. Sci. SSSR. — 1979. — **245**, No 2. — P. 444—449 (in Russian).
9. Maťo L., Ferenc Š., Jeleň S., Kovalenker V.A. Te-Se mineralization of neovolcanites and crystalline complexes of Slovakia // Understanding the genesis of ore deposits to meet the demands of the 21st cent., 12th IAGOD Quadren. Symp. (21—24 aug. 2006) : Extended abstr. — M., 2006.
10. Melnikov V.S. A variation of Bi/Te ratio, polytypism and mixed-layering in Bi-tellurides (Transcarpathians, Ukraine) // 32nd Intern. Geol. Congr., Florence : Abstr. vol. — 2004. — Pt. 1. — P. 275.
11. Melnikov V., Bondarenko S., Grinchenko A. Bi-tellurides of Transcarpathians (Ukraine) : Mineralogy and genesis. Gold-Silver tellurides Deposits of the Golden Quadrilateral, South Apuseni Mts., Romania / Eds. N.J. Cook, C.L. Ciobanu. — 2004. — P. 214—216. — (IAGOD Guidebook. Ser. 12).
12. Melnikov V., Bondarenko S., Grinchenko A. Conditions of Bi-telluride formation in Vyhorlat-Huta volcanic ridge (Transcarpathian region, Ukraine) // Geochemistry, mineralogy and petrology. Vol. 43. Au-Ag-Te-Se deposits. — Sofia, 2005. — P. 124—127. — (IGCP Project 486. 2005 Field Workshop, Kitten, Bulgaria).
13. Melnikov V., Jeleň S., Bondarenko S. et al. Comparative study of Bi-Te-Se-S mineralizations in Slovak Republic and Transcarpathian region of Ukraine. Pt. 1. Localities, geological situation and mineral associations // Mineral. Journ. (Ukraine). — 2009. — **31**, No 4. — P. 38—48.
14. Pekov I.V., Zav'yalov E.N., Fedushchenko S.V. et al. Baksanite $\text{Bi}_6(\text{Te}_2\text{S}_3)$, a new mineral species from Tyrnyauz (Northern Caucasus) // Trans. Rus. Acad. Sci., Earth Sci. Sect. — 1996. — **347A**. — P. 419—423 (in Russian).
15. Řídkošil T., Skála R., Johan Z., Šrein V. Telluronevskite, Bi_3TeSe_2 , a new mineral // Eur. J. Miner. — 2001. — **13**. — P. 177—185.
16. Sejkora J., Litochleb J., Černý P., Ozdín D. Bi-Te mineral association from Župkov (Vtáčnik Mts., Slovak Republic) // Miner. Slov. — 2004. — **36**, No 3—4. — P. 303—315 (in Slovak).
17. Skála R., Ondruš P., Veselovský F. et al. Vihorlatite, $\text{Bi}_{24}\text{Se}_{17}\text{Te}_4$, a new mineral of the tetradymite group from Vihorlat Mts., Slovakia // Eur. J. Miner. — 2007. — **19**. — P. 255—265.
18. Sobolev V.S., Kostjuk A.P., Bobrievich A.P. et al. Petrography of Neogene volcanic and hypabyssal rocks of the Soviet Carpathian mountains. — Kyiv : Publ. House Acad. Sci. Ukraine, 1955. — 247 p. (in Russian).
19. Zav'yalov Y.N., Begizov V.D., Nechelustov G.N. New data on hedleite // Rept. Acad. Sci. SSSR. — 1976. — **230**, No 6. — P. 1439—1441 (in Russian).
20. Zav'yalov Y.N., Begizov V.D., Stepanov V.I. Redetermination of wehrlite and the first find of tsumoite in the USSR // Proc. All-Union Miner. Soc. — 1978. — Pt. 107. — P. 544—553 (in Russian).

M.P. Semenenko Inst. of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine
 Geol. Inst. of Slovak Acad. of Sci., Bratislava, Slovak Rep.
 Comenius Univ., Faculty of Natural Sci.,
 Department of Mineralogy and Petrology, Bratislava, Slovak Rep.
 Taras Shevchenko Kyiv Nat. Univ., Kyiv, Ukraine

Received 29.12.2009

РЕЗЮМЕ. Телуриди бісмуту шаруватої структури (група тетрадиміту) — характерні мінерали метасоматично змінених неовулканітів Словаччини і Українського Закарпаття. Цумоїт, пильзеніт і жозеїт (*A* і *B*) відомі в обох регіонах, але тетрадиміт не знайдений в Закарпатті. У Словаччині відкриті два нових мінерали — телуроневскіт і вигорлатит. У Закарпатті (Льківці) в епітаксичному зростанні з пильзенітом визначена фаза Bi_2Te (рентген, електронний зонд), що утворює епітаксичні зростання з пильзенітом. У глобулах самородного бісмуту (Смереків Камінь) за допомогою електронно-зондового аналізу виявлені Se-жозеїт-*B*, Se-цумоїт, Te-бісмутиніт, фаза $\sim\text{Bi}_2\text{SeS}$ (проміжна між невскітом й інгодитом) і фаза зі стехіометрією A_3X_2 ($\text{A} = \text{Bi}$; $\text{X} = \text{Te}, \text{Se}, \text{S}$), але кількість аніонів *X* змінюється від $\text{Bi}_3\text{Te}_{1,5}\text{S}_{0,5}$ до $\text{Bi}_3\text{TeSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}$. Температурний інтервал утворення шаруватих телуридів бісмуту — 350—100 °C.

РЕЗЮМЕ. Телуриди висмута слоистой структури (група тетрадимита) — характерные минералы метасоматически измененных неовулканитов Словакии и Украинского Закарпатья. Цумоит, пильзенит и жозеит (*A* и *B*) установлены в обоих регионах, но тетрадимит в Закарпатье не найден. В Словакии открыты два новых минерала — телуроневскит и вигорлатит. В Закарпатье (Ильковцы) определена фаза Bi_2Te (рентген, электронный зонд), образующая эпитаксические сростки с пильзенитом. В глобулах самородного висмута (Смерекив Каминь) с помощью электронно-зондового анализа определены Se-жозеит-*B*, Se-цумоит, Te-висмутинит, фаза $\sim\text{Bi}_2\text{SeS}$ (промежуточная между невскитом и ингодитом) и фаза со стехиометрией A_3X_2 ($\text{A} = \text{Bi}$; $\text{X} = \text{Te}, \text{Se}, \text{S}$), но количество анионов *X* изменяется от $\text{Bi}_3\text{Te}_{1,5}\text{S}_{0,5}$ до $\text{Bi}_3\text{TeSe}_{0,5}\text{S}_{0,5}$. Температурный интервал образования слоистых теллуридов висмута — 350—100 °C.

УДК 624.131.414.3:(549.623.91+678.745.842)

Ю.Г. Федоренко, А.Н. Розко, О.Ч. Туренок, Е.В. Дяченко

ВОДОПОГЛОЩЕНИЕ КАОЛИНИТ-ПОЛИМЕРНЫМИ КОМПОЗИТАМИ

С использованием метода свободнорадикальной полимеризации акриламида в водных суспензиях каолинитов получены каолинит-полимерные композиты. Показано, что водопоглощение композитов практически не зависит от дисперсности и степени совершенства кристаллитов каолинитов и в значительной мере определено их структурно-механическими характеристиками и условиями проведения водопоглощения.

Введение. Получение глино-полимерных композитов (ГПК) представляет значительный интерес для промышленности и с научной точки зрения [10]. Одно из направлений разработок состоит в создании водоудерживающих гидрогелей на основе сшитых акрилатных (со) полимеров и глинистых минералов [8, 9]. Наиболее часто при создании таких материалов благодаря своей коммерческой доступности и технологичности в качестве мономера используется акриламид (АА), а сшивающего агента — N,N' — метиленбисакриламид (МБАА). Кроме того, данная система идеальна для получения полимеризации в суспензиях глинистых частиц с жесткой структурой в силу ее нейтрального характера (рН раствора АА составляет 5—6).

Типичный глинистый минерал с жесткой структурой — каолинит. Он состоит из кристаллитов плоской формы и является одним из наиболее распространенных глинистых минералов, имеющих наименьшие изоморфные замещения в структуре и неупорядоченность, связанную в основном с особенностью смещения смежных слоев в кристаллитах [2]. От особенности строения кристаллической структуры каолинитов, формы и размера частиц, наличия макро- и микропримесей зависят их характеристики — удельная поверхность, емкость катионного обмена и количество связанной воды [3, 4].

Синтез КПК произведен нами в коагуляционной системе: каолинит — АА — вода, в которой АА полимеризуется в присутствии каолинитовых частиц. Известно, что каолиниты из разных месторождений, имея близкий химический состав, различны по физико-химическим, реологическим и другим свойствам.

Цель работы — изучение факторов, наиболее влияющих на процесс синтеза КПК и формирование их способности к водопоглощению. Именно это свойство представляет практический интерес и в ряде случаев служит определяющим при выборе глинистых минералов в качестве сырья для получения ГПК.

Объекты и методы исследования. Для опытов были отобраны каолиниты из таких месторождений Украины: Глуховецкого, Просьяновского, Глуховского, которые характеризуются разной степенью упорядоченности структуры и размером кристаллитов [4, 6] (табл. 1).

Для получения КПК в водный раствор АА вводили навески каолинитов и тщательно перемешивали до получения однородной суспензии, затем в смесь добавляли раствор МБАА. Окислительно-восстановительные условия синтеза полиакриламида (ПАА) создавали с помощью персульфата аммония и аскорбиновой кислоты. Во всех опытах по полимеризации условия их проведения оставались неизменными. При синтезе композитов соотношение массы АА к МБАА составляло 24 : 1. Количество каолинита в композите варьировало от 7,9 до 48,3 %.

При контакте каолинитовых частиц с раствором АА происходит сорбция молекул АА

© Ю.Г. Федоренко, А.Н. Розко,
О.Ч. Туренок, Е.В. Дяченко, 2010

на них. Для ее оценки 5 г каолинита смешивали с 100 мл 9,3 %-го раствора АА и выдерживали в растворе в течение пяти суток, периодически перемешивая. Определение концентрации АА в растворе после отделения раствора от сорбента производили путем измерения двойных связей бромид-броматным методом [5].

Для изучения водопоглощения (набухания с увеличением массы) образцы помещали в дистиллированную воду. Через определенные промежутки времени их извлекали, промокали фильтровальной бумагой, взвешивали и для продолжения опыта снова опускали в воду.

Степень набухания образцов вычислена по формуле:

$$\chi_{\text{обр}} = \frac{m_{\text{н.о}} - m_{\text{и.о}}}{m_{\text{и.о}}}, \quad (1)$$

где $m_{\text{н.о}}$ — масса набухшего образца, $m_{\text{и.о}}$ — масса исходного образца.

Максимальной считали такую степень набухания, при которой масса набухающего образца за двое суток увеличивалась не более чем на 0,5 %. С учетом того, что набухание КПК происходит только за счет ПАА, может быть полу-

Таблица 1. Физико-химические характеристики каолинитов
Table 1. Physical and chemical characteristics of kaolins

Каолинит	Глуховецкий	Присяновский	Глуховский
Удельная поверхность, м ² /г	10	20	70
Толщина кристаллитов, нм	65	40	8
Емкость катионного обмена, мг-экв/100 г	2,8	5,2	1,4
Степень совершенства структуры*	1,45	1,14	0,65

Примечание. * — степень совершенства структуры определена по методу Хинкли [4].

Таблица 2. Набухание образцов композитов, полученных при разных режимах подготовки
Table 2. Swelling of composites obtained under various conditions of sample preparation

Способ подготовки	Максимальная степень набухания образцов композита, г/г	Степень набухания ПАА в композите, г/г
I	14,47 ± 0,29	21,3
II	14,52 ± 0,37	21,4
III	14,20 ± 0,98	20,9

чена следующая формула:

$$\chi_{\text{ПАА}} = \frac{\chi_{\text{обр}}}{1 - \frac{m_{\text{к}}}{m_{\text{в}}} \chi_{\text{обр}}}, \quad (2)$$

где $\chi_{\text{обр}}$ — степень набухания образца композита, $\chi_{\text{ПАА}}$ — степень набухания ПАА в образце, $m_{\text{к}}$ — масса каолинита в образце, $m_{\text{в}}$ — масса воды в образце.

Изучение водопоглощения КПК проводили также при повышенной температуре. С этой целью образцы КПК массой 100 ± 3 мг помещали в кипящую дистиллированную воду. Одновременно такие же образцы помещали в воду с температурой 25 °С. Спустя некоторое время образцы взвешивали и снова опускали в воду для продолжения набухания.

Обсуждение результатов. Подготовку к синтезу КПК проводили несколькими способами.

I. Образец глуховецкого каолинита массой 10 г перемешивали в 100 мл воды мешалкой с 770 об./мин в течение 4 мин, затем в суспензию вливали 100 мл 20 %-го раствора АА.

II. Каолинитовую суспензию соединяли с раствором АА, предварительно перемешанным мешалкой с такими оборотами, как и в способе I.

III. Суспензию глуховецкого каолинита и раствор АА соединяли вместе и перемешивали вручную.

Во всех трех режимах полимеризацию АА в окислительно-восстановительной среде проводили при одном и том же соотношении между компонентами.

После высыхания композитов, полученных тремя способами, отбирали по шесть образцов массой 25 мг и изучали их свободное набухание в дистиллированной воде (табл. 2).

Приведенные результаты статистически неразличимы. Следовательно, на набухание образцов КПК способ подготовки композита к синтезу практически не влияет.

Таблица 3. Сорбция АА из водного раствора каолинитами
Table 3. AA sorption by kaolins from water solution

Каолинит	Концентрация исходного раствора	Концентрация раствора после сорбции	Доля АА, сорбированного каолинитом
	%		
Глуховецкий	9,3	8,5	8,6
Присяновский	9,3	8,4	9,7
Глуховский	9,3	7,95	14,5

Доля АА, сорбированного разными каолинитами, различается почти в полтора раза (табл. 3), в то время как удельная поверхность глуховского каолинита более чем в шесть раз превышает аналогичный показатель глуховецкого каолинита. В этом случае справедливо допустить, что молекулы АА сорбируются боковыми поверхностями кристаллитов, т. е. поверхностями со значительными наружными связями, имеющими наибольшую фрактальную размерность [7].

Результаты проведения опытов с одинаковым содержанием каолинита в частицах композитов представлены в табл. 4.

Степень набухания АА, полимеризованного в суспензиях разных каолинитов, также статистически неразличима, т. е. не зависит от природы каолинита, от степени совершенства его структуры и дисперсности кристаллитов.

Результаты, полученные при изучении набухания образцов КПК, содержащих разное

количество каолинита — от 7,9 (2,1 мг) до 48 % (12,1 мг), приведены в табл. 5, из которой следует, что в образцах композита массой 25 мг увеличение количества каолинита до 36 % (9 мг) практически не меняет степень набухания ПАА.

С увеличением количества каолинита до 48 % степень набухания образца композита

Таблица 5. Набухание образцов композита, содержащих разное количество каолинита

Table 5. Swelling of composites with various kaolin contents

Масса образца, мг	Масса каолинита в образце, мг	Максимальная степень набухания каолинита, г/г					
		Глуховецкий		Просьяновский		Глуховский	
		$\chi_{обр}$	$\chi_{ПАА}$	$\chi_{обр}$	$\chi_{ПАА}$	$\chi_{обр}$	$\chi_{ПАА}$
25	2,1	15,2	16,6	18,6	20,3	20,9	22,8
25	5,5	13,0	16,7	16,0	20,5	16,7	21,4
25	9,0	11,4	17,8	12,9	20,2	16,0	25,0
25	12,1	9,9	19,2	7,9	15,3	9,9	19,2

Таблица 4. Сравнительное изучение набухания образцов композитов при содержании каолинита в частицах 32 %

Table 4. Comparative study of swelling of composites containing 32 % of kaolin in the particles

Максимальная степень набухания образцов каолинита, г/г					
Глуховецкий		Просьяновский		Глуховский	
$\chi_{комп}$	$\chi_{ПАА}$	$\chi_{комп}$	$\chi_{ПАА}$	$\chi_{комп}$	$\chi_{ПАА}$
12,7	18,7	12,0	17,6	12,8	18,8
12,8	18,8	11,7	17,2	13,5	19,9
11,7	17,2	13,7	20,1	13,0	19,1
11,9	17,5	13,2	19,4	13,4	19,7
12,0	17,6	12,5	18,4	11,2	16,5
12,1	17,8	13,4	19,7	12,6	18,5
	$17,9 \pm 0,7$		$18,7 \pm 1,2$		$18,8 \pm 1,3$

Таблица 6. Набухание образцов композита массой 35 мг, содержащих 36 % каолинита

Table 6. Swelling of 35 mg composite samples containing 36 % of kaolin

Степень набухания КПК, г/г					
Глуховецкий		Просьяновский		Глуховский	
$\chi_{обр}$	$\chi_{ПАА}$	$\chi_{обр}$	$\chi_{ПАА}$	$\chi_{обр}$	$\chi_{ПАА}$
12,7	15,9	12,0	15,0	12,8	16,0
12,8	16,0	11,7	14,6	13,5	16,9
11,7	14,6	13,7	17,1	13,0	16,3
11,9	14,9	13,2	16,5	13,4	16,8
12,0	15,0	12,5	15,6	11,2	14,0
12,1	15,1	13,4	16,8	12,6	15,8
	$15,3 \pm 0,6$		$15,9 \pm 1,1$		$16,0 \pm 1,1$

Таблица 7. Набухание образцов КПК при разной температуре

Table 7. Swelling of KPC samples at different temperatures

Показатели набухания образцов КПК	Каолинит					
	Глуховецкий		Просьяновский		Глуховский	
	25 °С	100 °С	25 °С	100 °С	25 °С	100 °С
Максимальная степень набухания, г/г	9,7	14,4	9,0	14,8	7,6	11,4
Коэффициент корреляции, R (1)	0,97	0,99	0,97	0,99	0,94	0,99
Константа скорости набухания, $\times 10^5$ 1/с (2)	6,0	7,4	5,7	7,2	6,4	8,2
Коэффициент корреляции, R (3)	0,99	0,99	0,99	0,99	0,97	0,97

Примечание. 1 — коэффициент корреляции между экспериментальными и расчетными значениями степени набухания частиц КПК; 2 — константа скорости набухания, определенная по уравнению формальной кинетики для необратимых процессов [1]; 3 — коэффициент корреляции между экспериментальными и расчетными значениями логарифмов относительного прироста степени набухания.

уменьшается, при этом набухание ПАА в образце с просяновским и глуховским каолинитами уменьшается, а с глуховецким увеличивается.

Изучение набухания образцов композита массой по 25 мг, содержащих в своем составе 36 % разных каолинитов, показало, что средние значения степени набухания ПАА в частицах при доверительной вероятности $P = 0,95$ статистически неразличимы (табл. 6).

Влияние структурных различий каолинитов и дисперсности их частиц, поверхность которых имеет низкую емкость катионного обмена, на полимеризацию АА незначительно. Степень набухания образцов ПАА, запolyмеризованных в тех же условиях, но без добавки каолинита, составила $\chi_{\text{ПАА}} = 19,60 \pm \pm 2,24$ г/г и может варьировать от опыта к опыту в зависимости от условий его проведения, но во всех случаях остается близкой к значениям, рассчитанным по набуханию образцов КПК (табл. 3—5).

Полимеризация АА в водной суспензии каолинита начинается в многочисленных центрах и постепенно распространяется по объему суспензии. При этом в объемную сетку ПАА могут встраиваться только мельчайшие частицы каолинита. При достаточно густой полимерной сетке более крупные частицы каолинитов (агрегаты) в сетку практически не встраиваются и некоторое время перемещаются навстречу друг другу фронтами полимеризации до образования сгустков (флокул). В этом процессе суммируется влияние многих случайных факторов: количество и скорость образования центров полимеризации, неоднородность суспензии при перемешивании и т. д., в результате сочетания которых изменяются условия полимеризации и степень набухания композитов. Именно агрегаты каолинитов определяют особенности полимеризации АА и последующее водопоглощение частицами КПК.

Если изменить условия проведения набухания КПК, например, повысить температуру до 100 °С, то степень набухания также увеличится (табл. 7).

Во всех случаях независимо от природы каолинита с повышением температуры отмечается существенное увеличение максимальной степени и константы скорости набухания. Близкие значения этих характеристик для об-

разцов ГПК с разными каолинитами подчеркивают слабое влияние дисперсности и степени совершенства структуры кристаллитов каолинитов на набухание при повышенной температуре. С возрастанием температуры повышается кинетическая энергия молекул воды, частично ослабляются и разрываются водородные связи, больше появляется мономерных молекул, усиливаются тепловые колебания объемно сшитой полимерной решетки. По-видимому, часть звеньев получает возможность изменить конфигурацию и перегруппироваться так, чтобы уменьшить напряжения, возникающие в системе при объемной полимеризации образца. Все это облегчает проникновение молекул воды в полимерную сетку, что приводит к увеличению скорости и степени набухания КПК.

В проведенных опытах все каолиниты использованы в виде порошков, размер частиц которых был меньше 200 мкм. Учитывая относительно слабую зависимость полученных результатов от степени совершенства структуры и дисперсности каолинитов, следует полагать, что при синтезе КПК в указанных выше режимах определяющей характеристикой служит агрегатный состав каолинитов, который в наших опытах был практически одинаковым.

В каолинитовых суспензиях при синтезе КПК разделение каолинитовых частиц на отдельные кристаллиты не происходило, они существовали в виде скоплений (агрегатов), в которых могли быть соединены друг с другом по схемам: ребро — ребро, ребро — грань и грань — грань.

Выводы. В работе изучено влияние дисперсности и степени совершенства структуры кристаллитов природных каолинитов на синтез и свободное набухание в воде образцов КПК.

Показано слабое влияние этих физико-химических характеристик каолинитов на набухание образцов КПК. В условиях проведения синтеза КПК каолинитовые кристаллиты существуют в виде агрегатов, которые влияют на набухание образцов КПК, т. е. определяющими характеристиками служат структурно-механические свойства каолинитов.

Степень набухания ПАА в образцах композитов, содержащих минерал с жесткой структурой, может быть оценена, если известна степень набухания этого композита.

1. Даниэльс Ф., Альберти Р. Физическая химия. — М. : Высш. шк., 1967. — 784 с.
2. Куковский Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. — Киев : Наук. думка, 1966. — 125 с.
3. Овчаренко Ф.Д., Круглицкий Н.Н., Русько Ю.А. и др. Каолины Украины. — Киев : Наук. думка, 1982. — 368 с.
4. Русько Ю.А. Каолинизация и каолины Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1976. — 160 с.
5. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. — Л. : Химия, 1972. — 416 с.
6. Федоренко Ю.Г., Куковский Е.Г., Кадошников В.М. и др. Рентгеновское изучение особенностей тонкой структуры кристаллов природных и модифицированных каолинитов // Кристаллохимия и структурные особенности минералов. — Л. : Наука, 1976. — С. 71—75.
7. Федоренко Ю.Г., Розко А.М., Качинський А.Б. та ін. Адсорбція радіонуклідів і фрактальні розмірності мінеральних фаз забруднених ґрунтів // 36. наук. пр. Ін-ту геохімії навколиш. середовища. — К., 2004. — Вип. 9. — С. 69—75.
8. Li A., Wang A. Synthesis and properties of clay-based superabsorbent composite // Eur. Polym. J. — 2005. — 41, No 7. — P. 1630—1637.
9. Santiago F., Mucientes A.E., Osorio M., Rivera C. Preparation of composites and nanocomposites based on bentonite and poly (sodium acrylate). Effect of amount of bentonite on the swelling behaviour // Ibid. — 2007. — 43, No 1. — P. 1—9.
10. Ray S.S., Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing // Prog. Polym. Sci. — 2003. — 28, No 11. — P. 1539—1641.

Ин-т геохимии окр. среды НАН и МЧС Украины, Киев
 Ин-т физ. химии им. Л.В. Писаржевского, Киев
 Мед. ин-т Укр. ассоц. нар. медицины, Киев

Поступила 11.11.2009

РЕЗЮМЕ. З застосуванням методу вільнорадикальної полімеризації акриламід у водних суспензіях каолінитів одержано каолінит-полімерні композити. Показано, що водопоглинання композитів практично не залежить від дисперсності та ступеня досконалості кристалітів каолінитів і значною мірою визначено їхніми структурно-механічними характеристиками й умовами проведення водопоглинання.

SUMMARY. Characteristics of polyacrylamide-clay composites (PCC) are determined by various factors, such as the type of the polymer, physico-chemical properties of clays and clay minerals, synthesis conditions. The characteristics of the organic component of PCC (polymer) are determined by the producer. The mineral component (clay minerals) has various physico-chemical characteristics which influence the synthesis and PCC properties. Use of kaolins permitted to assess the impact of aggregate composition, dispersion and degree of structure perfection on PCC synthesis and properties. The authors studied water absorption by kaolin-polymer composites (KPC). Monomineral clays from Glukhovetske, Proslanivske and Glukhivske deposits, which have different cation-exchange capacity, dispersion and degree of crystalline structure perfection, were used for the synthesis. The organic component was presented by acrylamide monomers (AM) and the cross-linking agent for receiving the volume-linked polyacrylamide (PAA) — N,N — by methylenebisacrylamide (MBAA). The conditions remained constant through all the series of experiments. The ratio polyacrylamide : methylenebisacrylamid was 24 : 1. The amount of kaolin in the samples varied from 27 to 48 %. Water absorption was assessed by maximum degree of swelling of KPC samples in water. The initial mass of samples was 25 and 100 mg. Several methods of preparation of suspensions for polymerization were tested — mechanical activation of kaolin suspension, PAA solution or their mixture. It was found that water absorption does not depend on the method of preparation of the suspensions. From 8.6 to 14.5 % of AA are sorbed from 9.3 % AA solution by kaolins. Maximal sorption is observed on highly dispersed Glukhivske kaolin with low degree of structure perfection. The degree of swelling of air-dry KPC samples was shown to depend weakly on the nature of the kaolins, the degree of structure perfection and dispersion which depends on the size of crystallites. In the experiments with kaolins, which have low capacity of cation exchange their aggregate composition determined by structural-mechanical characteristics is the most important. Water absorption and the rate of swelling of the samples increase with an increase in temperature of synthesis. The degree of swelling of PAA in PCC samples was assessed. It was also practically independent of the nature of the kaolin and approached the values received by AA polymerization without contact with the mineral component.

УДК 549.271.3

О.В. Павлюк, В.М. Квасниця, В.В. Кислюк, В.М. Павлюк

САМОРОДНА ПЛАТИНА В ПОРОДАХ ЧЕМЕРПІЛЬСЬКОЇ СТРУКТУРИ (СЕРЕДНЄ ПОБУЖЖЯ)

Починаючи з 1970-х рр. під час геологічних досліджень різними організаціями були виявлені аномалії платини на Північно-Тернуватській, Капітанській, Липовеньківській і Чемерпільській ділянках у Середньому Побужжі. Максимальний вміст платини (1 г/т) встановлений у Капітанському ультраосновному масиві. Однак самородна платина була зафіксована лише як мікроскопічні включення у різних мінералах. У 2009 р. самородна платина у вигляді окремих зерен вперше виявлена у Чемерпільській та Бакшинській структурах. Платиновмісні породи — розкислені, скарновані і березитизовані мафіти, кварцити, кальцифіри. Максимальний розмір зерен самородної платини сягає 0,75 мм. Всі зерна мають витягнуту пластинчасту форму. Хімічний склад платини, %: Pt (97,185—99,693), Pd (0—0,019), Os (0,012—0,099), Rh (0,213—0,309), Ni (0—0,009), Fe (0,009—0,023), Cu (0—0,008), Ag (0—0,007). Мінералогічні дослідження вказують на просторовий зв'язок платини з самородним золотом.

Вступ. Донедавна мінерали елементів платинової групи вважалися рідкісними утвореннями в кристалічних породах України. Проте протягом останніх десятиліть кількість їх знахідок на території країни та перелік зафіксованих платинових мінералів значно зросли. Насамперед це зумовлено використанням під час досліджень сучасного аналітичного обладнання, що дозволило діагностувати ці мінерали, які дуже часто мають мікроскопічні розміри. Основний приріст мінералів елементів платинової групи дає південно-західна частина Українського щита — Середнє Побужжя.

Цей регіон щита в межах Голованівської шовної зони вже давно привертає увагу як найбільш перспективний на пошуки мінералів елементів платинової групи район [1, 7—10]. За відносно короткий час тут пройдено шлях від виявлення аномалій цих елементів у кристалічних породах до діагностики їх багатьох мінералів. Нижче ми описуємо нову значну знахідку самородної платини в амфіболітах та їх корі вивітрювання Чемерпільської структури разом з наведенням короткої історії найважли-

віших досягнень у вивченні мінералів платинової групи в мафітах-ультрамафітах Верхнього і Середнього Побужжя [1, 4, 7—11].

Історія досліджень. У 1974 р. були завершені тематичні дослідження платиноносності мафітів-ультрамафітів Середнього Побужжя, проведені співробітниками Інституту геохімії і фізики мінералів АН УРСР разом із Побузькою геологорозвідувальною експедицією [7]. За даними 173 пробірно-спектральних аналізів, максимальний вміст платини склав 0,3 г/т, паладію — 0,18 г/т (Північно-Тернуватський масив). Мінерали-носії платини (досліджено 350 полірованих шліфів) не виявлені.

У ході детальної розвідки південної частини Капітанського хромового родовища за допомогою методу емісійно-квартометричного експрес-аналізу (ЕКЕА) [4, 5] було вивчено близько 1500 проб з 18 свердловин. В результаті цих досліджень виявлено майже 200 аномалій платини з вмістом 0,02—1,00 і паладію 0,01—1,76 г/т. Найчастіше аномалії тяжіють до хромових руд, рідше — до зон скарнування і гранатових метасоматитів, насичених сульфідами, що підстилають ультрабазити.

Тематичними дослідженнями співробітників Дніпропетровської гірничої академії в про-

© О.В. Павлюк, В.М. Квасниця,
В.В. Кислюк, В.М. Павлюк, 2010

бах Капітанського і Липовеньківського родовищ за допомогою методів електронної мікроскопії і мікрозондового аналізу виявлені мікроскопічні виділення самородної платини, залістистої платини, ізофероплатини, іридосміну та не ідентифіковані кристалічні фази елементів платинової групи, а також паладістого золота, андуоїту, ірарситу, лауриту, руарситу, спериліту, стибіопаладиніту [4]. Серед вказаних мінералів більш поширеними є мінерали Ru, Ir, Os, рідше Rh, ніж мінерали Pt і Pd. Ці всі мінерали виявлені у ділянках хромітової мінералізації, найчастіше саме у хромітах.

Потрібно зауважити, що хоч метод ЕКЕА через незначні наважки на аналіз (0,34 г) не завжди може вважатися достатньо достовірним, проте як у Середньому Побужжі [4, 5], так і для окремих тіл Верхнього Побужжя у подібних аномальних ділянках мафітів-ультрамафітів були встановлені мінерали-носії елементів платинової групи. Так, у Жданівській інтрузії мафітів-ультрамафітів було виявлено багато кристалів спериліту в асоціації з самородними золотом, сріблом і міддю [11].

Подібні аналітичні роботи на елементи платинової групи були проведені під час вивчення золотоносності порід Чемерпільської структури. С.Є. Поповченко (Дніпропетровська гірничо-академія) проаналізував методом ЕКЕА на вміст платини 80 золотоносних проб із 23 свердловин цієї структури і у більшості проб виявив вміст платини від 0,01 до 0,35 г/т. У платиноносних пробах виявлений також паладій — до 0,42 г/т. До того ж, завдяки дослідженням співробітників Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України (ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України) [3] в зернах золота із проб св. 614 Чемерпільської структури (у пробі жорств'яної кори вивітрювання гранітоїду) виявлені мікроскопічні включення самородної платини складу, %: Pt — 97,3, Rh + Ru — 0,08 і Ir — 0,01.

Виявлені аномалії платини цієї структури тяжіють переважно до ділянок скарнування в кислих породах (кварцити, гнейси) і кальцифірах. Однак чітких закономірностей їх поширення по площі Чемерпільської структури не було встановлено, мабуть, через незначні об'єми опробування.

Геологічна будова Чемерпільської структури. Протягом 1960—1990-х рр. Чемерпільську структуру неодноразово вивчали різні геологічні організації в ході геологічної зйомки, а також по-

шукових робіт на залізо і уран. З 1999 р. її вивчає Правобережна геологічна експедиція (ГЕ) в рамках пошукових робіт на золото.

Чемерпільська структура розташована на лівому березі р. Південний Буг біля с. Чемерпіль Гайворонського р-ну Кіровоградської обл. Вона має розміри 1,7×1,7 км і площу близько 2,8 км². Структура розміщена в центральній частині Тальнівської тектонічної зони в U-подібному зчленуванні "прогинів" поверхні Мохо з подвоєною потужністю земної кори, яка, за даними роботи [6], перевищує 55 км. Разом з Майським золоторудним родовищем і декількома перспективними проявами (Савранський, Полянецький, Квітка і Капустянка) вона входить до Савранського золоторудного поля [1].

Чемерпільська структура складена супракрусталічними породами дуже строкатого хімічного і мінерального складу, які, згідно з останніми уявленнями [2], належать до бузької серії палеоархею. Найпоширенішими метаморфічними утвореннями цієї структури є глиноземисті біотитові плагіогнейси зі змінним вмістом силіманіту, кордіериту і гранату, інколи ставроліту, роговообманково-біотитові плагіогнейси і амфіболіві кристалосланці (часто з піроксеном і гранатом), амфіболіти і різною мірою скарновані кальцифіри.

Чемерпільська структура (рис. 1), має відносно закономірну і чітку структурно-формаційну будову. Це асоціація восьми овальних синклінальних утворень довжиною від 120 до 700 м із крутим до субвертикального падінням крил, складених архейськими метабазитами і кременисто-карбонатними породами вулканогенно-осадового походження. Ядра більшості із них мають високий вміст магнетиту (часто — промисловий). На сучасному ерозійному зрізі розміщена одна головна (центральна овальна) синкліналь розміром 600×200 м, складена переважно метамафітами та оточена сімома овальними сателітами довжиною від 100 до 500 м, складеними переважно карбонатними і кременистими породами (кварцити). У центральній частині ділянки, де зчленовуються головні овальні синформи, в базитовому (метагаброїдному) субстраті розміщені пластоподібні тіла метаморфізованих піроксенітів. Геологи Правобережної ГЕ вважають, що це вірогідні підвідні дайки головного апарату архейського палеовулкану. Це підтверджується також наявністю тут кільцевого гравітаційного максимуму.

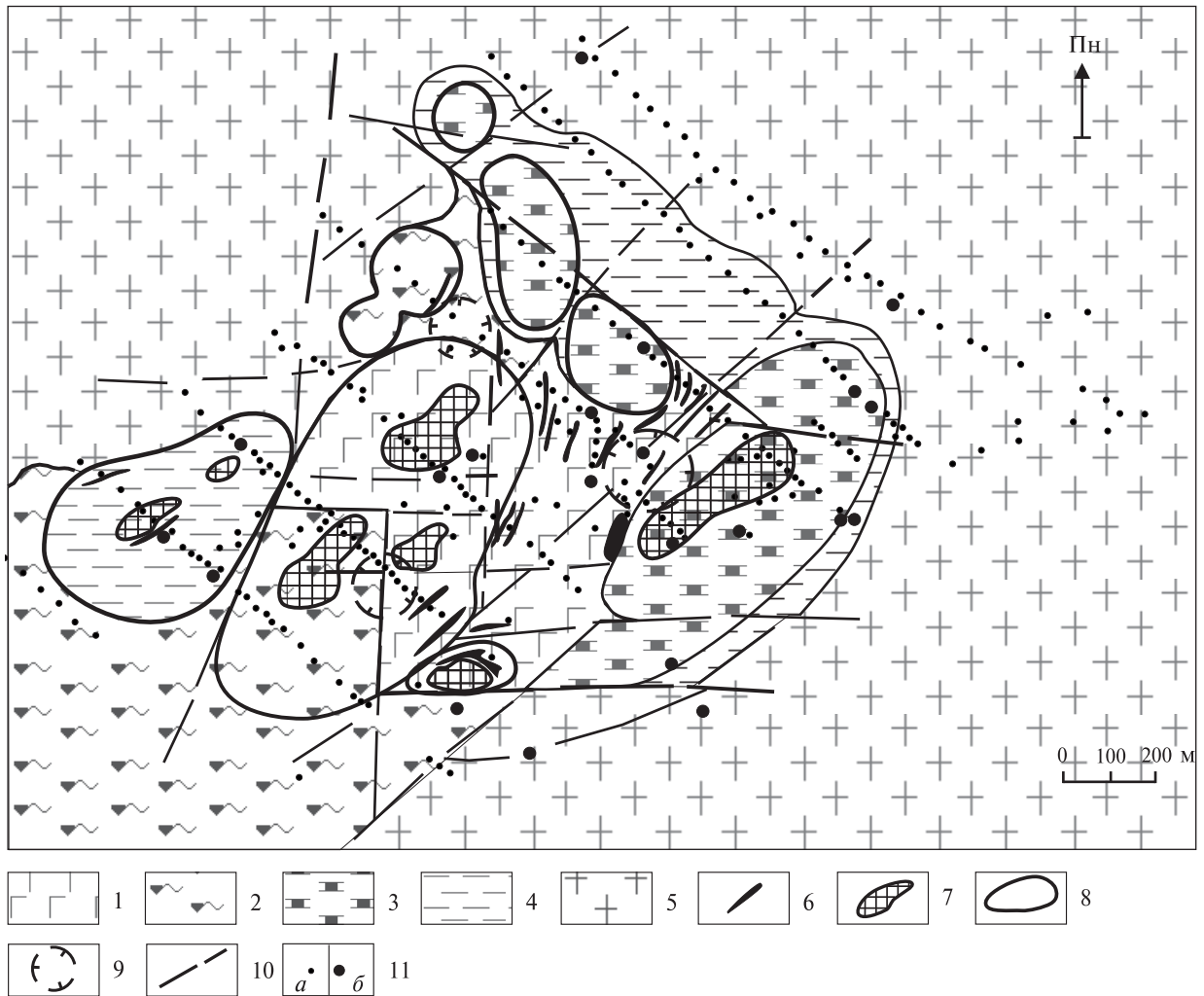


Рис. 1. Формашійно-геологічна схема Чемерпільської структури. Субстрат овальних синклінальних утворень і вмисного середовища: 1 – метагабродний, 2 – метакристалосланцевий, 3 – кальцифір-кварцитовий, 4 – гнейсо-кварцитовий, 5 – гранітоїдний, 6 – лінзи (дайки?) метаморфізованих піроксенітів, 7 – магнетитові скарни, кварцити, кристалосланці з промисловим вмістом заліза, 8 – контури овальних структур, 9 – позитивні гравітаційні аномалії, 10 – тектонічні зони, 11 – свердловини (а – картувальні, б – структурно-пошукові)

Fig. 1. Structural-geological scheme of the Chemerpil'ska structure. Substrate of the oval synclinal formations and bearing strata: 1 – metagabbroid, 2 – metaschist, 3 – calciphyre-quartzitic, 4 – gneiss-quartzitic, 5 – granitoid, 6 – lenses (dykes?) of metamorphized pyroxenites, 7 – magnetite skarns, quartzites, schists with commercial content of iron, 8 – contours of oval structures, 9 – positive gravitational anomalies, 10 – tectonic zones, 11 – boreholes (a – structural boreholes, b – cored boreholes)

Суттєві відмінності у хімічному складі порід овальних синформ можна пояснити лише наявністю не одного, а декількох підвидних вулканічних каналів та їх діяльністю протягом декількох етапів. Це є головна відмінність Чемерпільської структури від 17 інших відносно добре вивчених залізо-карбонатно-кременистих структур Середнього Побужжя, які складаються лише з однієї синформи, рідше лінзи.

Тектонічну основу структури складають два головні розломи: Північно-Східний і Північно-Західний, а також їх численні сателіти, що

утворюють ортогональну сітку тектонічних порушень різного порядку. Але якщо Чемерпільський (Північно-Східний) розлом добре фіксується у геофізичних полях і за геологічними ознаками як в Чемерпільській структурі, так і далеко за її межами, то Північно-Західний проявлений значно слабше, хоч його роль у локалізації золотого зруденіння істотніша.

Загальна мінералогія. Перші і теперішні знахідки самородної платини у породах Чемерпільської структури [3] пов'язані із локалізацією золоті мінералізації. В невивітрілих поро-

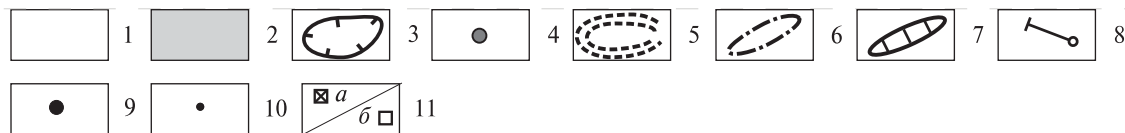
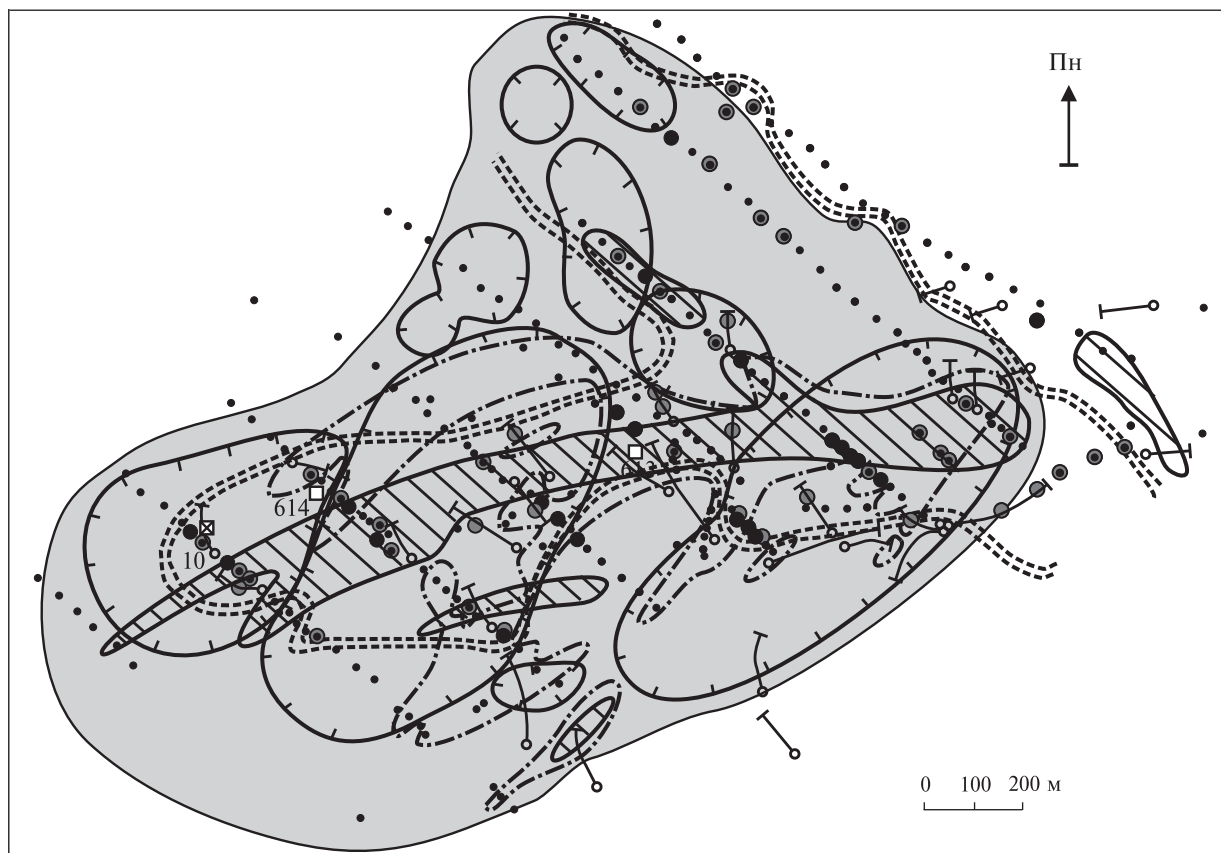


Рис. 2. Схема розміщення золотого і платинового зрудніння у корінних породах Чемерпільської структури: 1 — гранітоїди бердичівського і побузького комплексів, 2 — метавулканогенно-осадові породи бузької серії, 3 — овальні синформи, 4 — прояви корінного золота, 5 — ореол корінного золота, 6 — ореоли арсену, 7 — ореоли вісмуту, 8 — свердловини похилі (гл. 300–400 м), 9 — свердловини картувальні, 10 — свердловини КГК (зупинені у слабо вивітрілих породах), 11 — знахідки самородної платини (а — в фундаменті, б — в корі вивітрювання)

Fig. 2. Scheme of the gold and platinum mineralization placement in basement rocks of the Chemeropil'ska structure: 1 — granitoids of Berdychiv and Bug area complexes, 2 — metavolcanic-sedimentary rocks of the Bug series, 3 — oval synforms, 4 — manifestations of original gold, 5 — halo of original gold, 6 — arsenicum haloes, 7 — bismuth haloes, 8 — inclined boreholes (300–400 m deep), 9 — structural boreholes, 10 — boreholes which were stopped in weak weathered rocks, 11 — detections of the native platinum (a — in the basement rocks, b — in the crust of weathering)

дах кристалічного фундаменту цієї структури, за даними геологів Правобережної ГЕ, простежуються дві золоторудні мінералізовані зони (рис. 2). Перша зона має довжину 500 м, потужність 2 м, середній вміст золота 3,1 г/т (перетнута трьома похиленими свердловинами). Друга зона з двома рудними тілами потужністю 0,5 і 5,0 м і вмістом золота 7,5 і 2,0 г/т відповідно розкрита двома свердловинами і за протяганням не простежена.

Найкраще вивчена золотонасність кори вивітрювання. Тут виділяють три гіпергенних зо-

лоторудних тіла довжиною 700–1400 м, шириною 50–400 м і потужністю 1–7 м зі середнім вмістом золота 0,44–0,54 г/т. Із 146 свердловин, пробурених в Чемерпільській структурі, золотонасна кора встановлена у 90, що складає 62 % фіксацій. Максимальний вміст валового золота зафіксований у св. № 614 і 9872 — 97 та 4,9 г/т відповідно. В останній свердловині потужність золоторудної лінзи сягає 38 м.

Загалом усі породи структури зазнали гідротермально-метасоматичних змін — у першу чергу, розкислення під час окварцювання, мі-

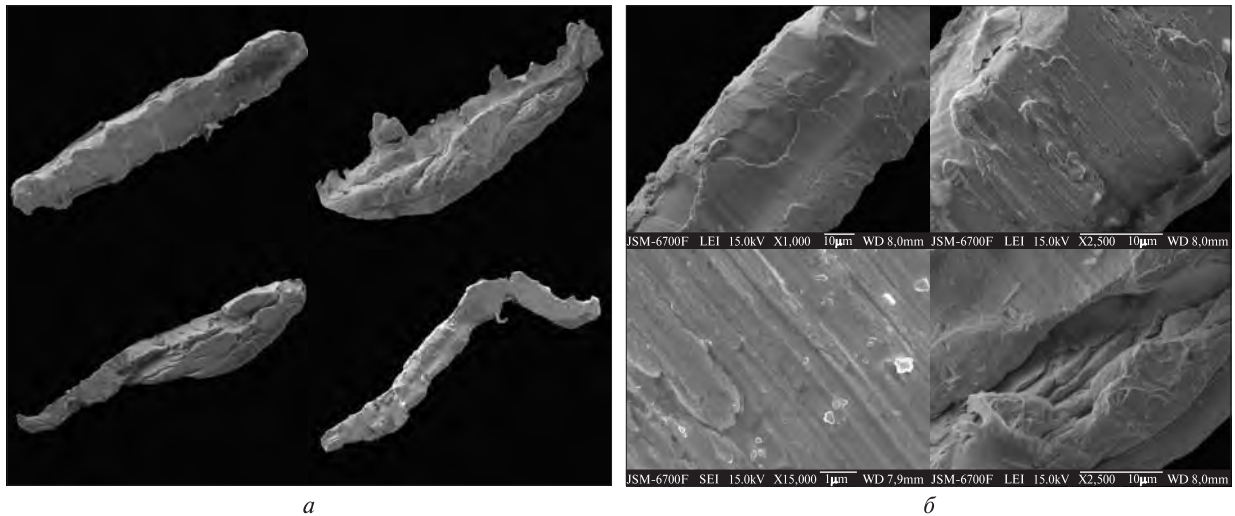


Рис. 3. Морфологія зерен платини, св. 10: *a* — загальний вигляд; *б* — деталізація поверхні

Fig. 3. Morphology of the platinum grains, borehole 10: *a* — general form, *b* — specification of the surface

кроклінізації, ослюденіння, а також діафорезу в умовах амфіболітової і епідот-амфіболітової фазій (заміщення олівіну піроксенами і флогопітом, піроксенів — амфіболами, амфіболів — біотитом, силіманіту — ставролітом, розкислення плагіоклазів тощо).

Платинова мінералізація. У 2009 р. мінералог Правобережної ГЕ М.П. Мазур виявила в золотоносній пробі похиленої св. № 10 п'ять зерен мінералу, подібного до платини. Згодом ще шість зерен платини були знайдені в матеріалі керну інших свердловин. За даними проведеного нами в ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України експрес-аналізу хімічного складу отриманих зерен мінералу (електронний растровий мікроскоп *JEOL 6700*, енергодисперсійний аналізатор, аналітик В.І. Гурненко), вміст платини у всіх досліджених зразках склав 100 %. Встановлений за даними мікрозондового аналізу (*JEOL JXA-8200*, електронно-зондовий мікроаналізатор, аналітик В.Б. Соколев) хімічний склад трьох зерен платини наведено у таблиці.

Сталево-сірі з металічним блиском зерна платини мають витягнуту пластинчасту форму

(рис. 3), розмір п'яти зерен становить, наприклад, мм: 0,3×0,1; 0,5×0,1; 0,5×0,4; 0,7×0,1; 0,75×0,2. Такий же розмір мають інші зерна платини. На поверхні більшості зерен платини розвинута поперечна до видовження тонка паралельна штриховка, природа якої може бути різною: прояв пошарового росту чи сумісного з іншим мінералом індукційного росту, чи просто відбиток іншого мінералу. Вміст валового золота у пробах з платиною складає 0,32 г/т, супутні елементи предсталені цинком, сріблом, супутні мінерали — арсенопіритом, молібденітом, піритом.

Платину містить піроксен-роговообманковий амфіболіт, пронизаний тонкими, до 1 см, прожилками кварцу в інтервалі свердловини 212,4—213,0 м. Амфіболіт платиноносного інтервалу суттєво не змінений гідротермально-метасоматичними процесами, але пронизаний тріщинами, на стінках яких відкладені агрегати сульфідів і глинистих мінералів. Найчастіше тріщини не співпадають зі смугастістю амфіболітів (орієнтовані субпаралельно керну свердловин). Це вказує на пізній, не виклю-

Хімічний склад самородної платини, св. 10, %

Chemical composition of the native platinum, borehole 10, %

Номер зразка	Pt	Os	Rh	Pd	Ni	Fe	Cu	Ag
1-1	99,693	0,081	0,283	—	—	0,023	—	—
1-2	97,185	0,012	0,309	—	—	0,009	0,008	—
2	97,495	0,099	0,213	0,019	—	0,014	—	—
3	98,528	0,064	0,257	—	0,009	—	—	0,007

чено — фанерозойський, вік утворення благороднометальної мінералізації за відносно невисоких значень температури. Розміщені поряд золотоносні амфіболіти не мають суттєвих відмінностей від нього, за винятком того, що у платиноносному амфіболіті дещо вища кількість арсенопіриту і піриту, а також є молібденіт і піротин.

Зауважимо, що у п'ятих пробах амфіболіту, розміщених поряд (вище і нижче по розрізі цієї свердловини) виявлені від одного до семи знаків самородного золота. Окварцьований роговообманковий амфіболіт в інтервалі 194,0—225,0 м містить аномалії валового золота з вмістом 0,05—0,5 г/т.

Окрім св. № 10 і 614, в межах Чемерпільської структури надійно діагностована самородна платина також у св. № 613, якою розкрито кору вивітрювання метабазиту — амфіболового кристалосланцю з підвищеним вмістом хрому: від 0,02 до 0,15 %. Потужність кори — 22 м. У всіх пробах виявлено золото — до 3,0 г/т, з його елементів-супутників присутні арсен, срібло, цинк.

Ще одна знахідка самородної платини виявлена у св. № 797, пробуреній у гранітоїдному облямуванні Бакшинської овальної синформної залізисто-карбонатно-метабазитової структури діаметром 1,5 км, розташованої в 2,5 км на схід від Полянецького золоторудного рудопрояву і 9 км на південь від Чемерпільської структури. Св. № 797 у всьому пробуреному інтервалі кристалічних порід (122,0—143,0 м) зустріла вивітрілі кристалосланці, мігматити з пегматоїдними жилами, збагачені золотом з вмістом 0,01—5,0 г/т. Золоте зруденіння супроводжується незначними за контрастністю аномаліями срібла, арсену, берилію і вольфраму, що вказує на вірогідне скарнування.

За даними мінералогів Правобережної ГЕ, у пробі св. № 614 виявлено 677 зерен золота, серед яких не менше 28 знаків мають характерний сірий відтінок і пластинчасту форму, що, на нашу думку, вказує на наявність у золоті домішок платини. Аналогічні зерна золота виявлені ще в декількох свердловинах Чемерпільської структури. Так, у св. № 2046, у двох пробах кори вивітрювання виявлено 233 знаки золота, усі — пластинки з сірим відтінком. З 28 зерен, досліджених нещодавно на-

ми за допомогою мікрозонду (*JEOL JXA-8200*, електронно-зондовий мікроаналізатор, аналітик В.Б. Соболев), у семи (28 %) виявлені домішки платини з вмістом від 0,002 до 0,11 %. О.О. Юшин [9] пояснює утворення вrostків самородної платини у золоті частковим відновленням "розчиненої" у ньому платини до мінерального стану в нижній частині кори вивітрювання, найвірогідніше, завдяки процесу перекристалізації.

Висновки. Матеріалів для обґрунтування генетичного типу платинового зруденіння Чемерпільської структури нині недостатньо. Можна лише вказати на тісний просторовий зв'язок платини із золотом та її тяжіння (як і золота) до розкислених, скарнованих і березитизованих мафітів. Можливо, найближча аналогія чемерпільського зруденіння за умовами утворення і мінеральними асоціаціями — це золото-платино-сульфідні (з арсенопіритом, піротином, молібденітом, халькопіритом, сперилітом, куперитом, телуридами вісмуту) руди у вигляді сульфідних лінз у гранат-піроксенових скарнах деяких золото-колчеданових родовищ у Середній Азії (див., наприклад, монографію О.О. Годовикова "Мінералогія", 1983). Вважають, що ці руди мають високотемпературне гідротермальне походження. Подібна асоціація мінералів для Чемерпільської структури вказана нами вище (золото, платина, арсенопірит, пірит, молібденіт, піротин), до того ж, за даними С.М. Бондаренка, головними індикаторними рудними мінералами чемерпільського золотого зруденіння є льолінгіт, арсенопірит, піротин, пірит, сфалерит, хедлейт і самородний вісмут.

У майбутньому необхідно продовжити геохімічні і мінералогічні дослідження платиноносності Чемерпільської структури, які сприятимуть значному підвищенню її економічної привабливості як майбутнього родовища благородних металів. Ореоли і окремі аномалії платини в корах вивітрювання, встановлені за даними ЕКЕА, просторово співпадають із знахідками самородної платини, що свідчить про об'єктивність опробування за цим методом. Знахідка самородної платини у сусідній Бакшинській структурі вказує на поширення платинового зруденіння в інших метабазит-залізюрудних золотоносних структурах Савранської металогенічної зони.

1. Гурский Д.С., Есипчук К.Е., Калинин В.И. и др. Металлические и неметаллические полезные ископаемые Украины. Т. 1. Металлические полезные ископаемые. — Киев ; Львов : Центр Европы, 2005. — 783 с.
2. Ключков В.М. Державна геологічна карта України : Масштаб 1 : 200 000. Центральноукр. сер. Аркуш М-36-XXXI (Первомайськ) : Поясн. зап. — К., 2005. — 174 с.
3. Металіди В.С., Кислюк В.В., Павлюк В.М. та ін. Самородне золото і платина Чемерпільського рудопрову (Український щит) // Мінерал. журн. — 1999. — 21, № 5/6. — С. 11—18.
4. Поповченко С., Горностасв С. Мінерали платиноїдів у хромітових рудах Побужжя // Мінерал. зб. Львів. ун-ту. — 2001. — № 51, вип. 1. — С. 130—136.
5. Поповченко С.Е., Павлюк В.Н. Эмиссионный квантометрический экспресс-анализ : достоинства и недостатки // Матеріали міжвід. роб. нар. "Мінерально-сировинна база благородних металів України". — К. : УкрДГРІ, 2005. — С. 119—121.
6. Стрoение земной коры и верхней мантии Центральной и Восточной Европы / Под ред. В.Б. Соллогуба. — Киев : Наук. думка, 1978. — 272 с.
7. Фомин А.Б., Каневский А.Я. Платина и палладий в ультраосновных породах Среднего Побужья / АН УССР. Ин-т геохимии и физики минералов. — Препр. — Киев, 1974. — 51 с.
8. Фомин А.Б., Кравченко Г.Л., Латыш И.К., Козут К.В. О распределении платины и палладия в базит-гипербазитовых комплексах Украинского щита // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1980. — № 9. — С. 33—37.
9. Юшин А.А. Прогнозно-поисковое значение соотношений отдельных платиновых металлов в породах осадочного чехла Украинского щита // Матеріали II наук.-вироб. нар. геологів-зйомщиків України, 8—17 верес. 2003 р. — Світлодарськ, 2003. — С. 223—226.
10. Юшин А.А., Лебедь Н.И. Платина Украины : история, состояние, перспективы // Мінерал. журн. — 1998. — 20, № 1. — С. 130—138.
11. Kvasnytsya V.M., Pavlyuk V.M., Dovgan' R.M. et al. The first find of sperrylite polyhedrons and unusual dendrites of native copper in Ukraine // Mineral. Journ. (Ukraine). — 2001. — 23, No 5/6. — P. 75—80.

Ин-т геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України
 ім. М.П. Семененка, Київ
 Правобереж. геол. експедиція ПДГРП
 "Північгеологія", с. Фурси Київ. обл.

Надійшла 29.12.2009

РЕЗЮМЕ. С 1970-х гг. в процессе геологических исследований разными организациями были обнаружены аномалии платины на Северо-Терноватском, Капитанском, Липовеньковском и Чемерпольском участках в Среднем Побужье. Максимальное содержание (1 г/т) платины обнаружено в Капитанском ультраосновном массиве. Однако самородная платина была зафиксирована лишь в виде микроскопических включений в минералах-носителях. В 2009 г. самородная платина в виде отдельных зерен впервые обнаружена в Чемерпольской и Бакшинской структурах. Вмещающие породы — раскисленные, скарнированные, березитизированные мафиты, кварциты, кальцифиры. Максимальный размер зерен самородной платины достигает 0,75 мм. Все зерна имеют пластинчатую форму. Химический состав платины, %: Pt (97,185—99,693), Pd (0—0,019), Os (0,012—0,099), Rh (0,213—0,309), Ni (0—0,009), Fe (0,009—0,023), Cu (0—0,008), Ag (0—0,007). Минералогические исследования указывают на пространственную связь платины с самородным золотом.

SUMMARY. Holovaniv'ska sutural zone attracts people attention of researchers the prospect region for elements of platinum group exploration for a long time. Starting from the 1970's in the course of geological survey platinum anomalies were explored in the North-Ternuvats'ka, Kapitans'ka, Lypovenkivs'ka and Chemerpils'ka areas by different geological organizations. Maximal platinum content (1 g/t) was explored in the Kapitans'kyi ultrabasic massif. However native platinum was detected just as inclusions in minerals-bearers. In 2009 native platinum was explored for the first time in individual grains in the Chemerpil'ska and Bakshyns'ka structures. Chemerpil'ska structure is an association of eight oval synclinal formations from 120 to 700 metres in length and with steep to subvertical limbs dip which consist of the Archean metabasites and siliceous-carbonate igneous-sedimentary rocks. Most of their cores have high content of magnetite, often of industrial contents. Native platinum is set in amphibolite which is pierced by thin (to 1 cm) veins of quartz and of the fissures with aggregates of sulfides and clay minerals on its side. Steel-grey platinum grains with metallic lustre have elongated lamellar shape. Their sizes are (mm): 0.3×0.1; 0.5×0.1; 0.5×0.4; 0.7×0.1; 0.75×0.2. Gold content in the samples with platinum is 0.32 g/t. Satellite elements are zinc, argentum, satellite minerals are arsenopyrite, molybdenite, pyrrhotine. Chemical composition of the native platinum is the next, %: Pt (97.185—99.693), Pd (0—0.019), Os (0,012—0,099), Rh (0,213—0,309), Ni (0—0,009), Fe (0,009—0,023), Cu (0—0,008), Ag (0—0,007). Mineralogical researches point to the spatial connection between platinum and native gold. Materials for argumentation of genetic type of platinum mineralization of Chemerpil'ska structure are not sufficient to day. It is just possible to point out the connection of gold and platinum with deoxidated, scarning and greisenizing mafites. In the future it is necessary to continue geochemical and mineralogical researches of platinum mineralization of the Chemerpil'ska structure. It will promote a considerable growth of economic demand as the possible future deposit of noble metals.

УДК 551.22+552.3 (477)

А.В. Митрохин, А.Н. Омельченко, А.А. Андреев

ПЕТРОЛОГИЯ И ФОРМАЦИОННАЯ ПРИНАДЛЕЖНОСТЬ ГАББРО-ДОЛЕРИТОВ РУДНЯ-БАЗАРСКОЙ ИНТРУЗИИ (ВОЛЫНСКИЙ МЕГАБЛОК УКРАИНСКОГО ЩИТА)

Рудня-Базарская базитовая интрузия пространственно ассоциирует со сложным Коростенским плутоном анортозит-рапакивигранитной формации в пределах Волынского мегаблока Украинского щита. Изучены минералогическо-петрографические особенности и формационная принадлежность габбро-долеритов Рудня-Базарской интрузии. Выполнено сравнение со субщелочными базитовыми дайками восточной части Волынского мегаблока и габброидами коростенского комплекса. Доказана родственность габбро-долеритов Рудня-Базарской интрузии базитам коростенского комплекса. Определена их фосфор-титановая минерагеническая специализация.

E-mail: mitr@mail.univ.kiev.ua; alnika@ukr.net

Введение. Рудня-Базарская интрузия (РБИ) расположена в пределах Волынского мегаблока Украинского щита (УЩ) и пространственно ассоциирует со сложным Коростенским плутоном: интрузирует гнейсо-мигматиты Недашковского выступа его складчатого фундамента. Недашковский выступ находится в наименее обнаженной северо-восточной части Коростенского плутона и одновременно — на территории зоны отчуждения Чернобыльской АЭС. Таким образом, это один из наименее изученных в пределах кристаллического фундамента УЩ участков. Последние региональные геологические исследования здесь выполнены в 70-х гг. XX ст. во время проведения государственной геологической съемки 1 : 50000. Результаты этих исследований вошли в производственные отчеты, но, к сожалению, практически не опубликованы в научной литературе. Вещественный состав габбро-долеритов РБИ не изучен в достаточном объеме, вследствие чего неопределенной остается их формационная принадлежность, связь с конкретными магматическими комплексами региона и металлогеническая специализация. Решению этих задач и посвящена данная работа.

Геологическое строение и изученность Рудня-Базарской интрузии. Геолого-съёмочными работами под руководством С.А. Дранника (1972), И.П. Буковича (1976), Л.Ф. Котвицкого (1977) и др. установлено, что Рудня-Базарская (Сухаревская) интрузия представляет собой линейно вытянутое тело северо-восточного простирания (рис. 1). Оно прослеживается на расстоянии более чем 18 км при мощности 1—1,5 км и фиксируется интенсивными линейными гравиметрическими и магнитными аномалиями. Простирание интрузии контролируется Тетеревской зоной глубоких разломов. На дневной поверхности РБИ нигде не обнажается, поскольку значительная площадь ее перекрыта мезо-кайнозойскими осадочными отложениями мощностью до 70 м, а на северо-восточном фланге — вулканогенно-осадочными породами вильчанской толщи палеопротерозойского возраста [3]. U-Pb изотопный возраст кварцевых порфиров вильчанской толщи составляет 1770 ± 10 млн лет [6]. РБИ прорывает мигматиты житомирского комплекса, субстратом для которых, вероятно, служили гнейсы тетеревской серии палеопротерозоя. Скважинами 1585 и 1587, пробуренными у северо-западного контакта РБИ в районе с. Сухаревка, установлено, что эндоконтактовая часть

© А.В. Митрохин, А.Н. Омельченко,
А.А. Андреев, 2010

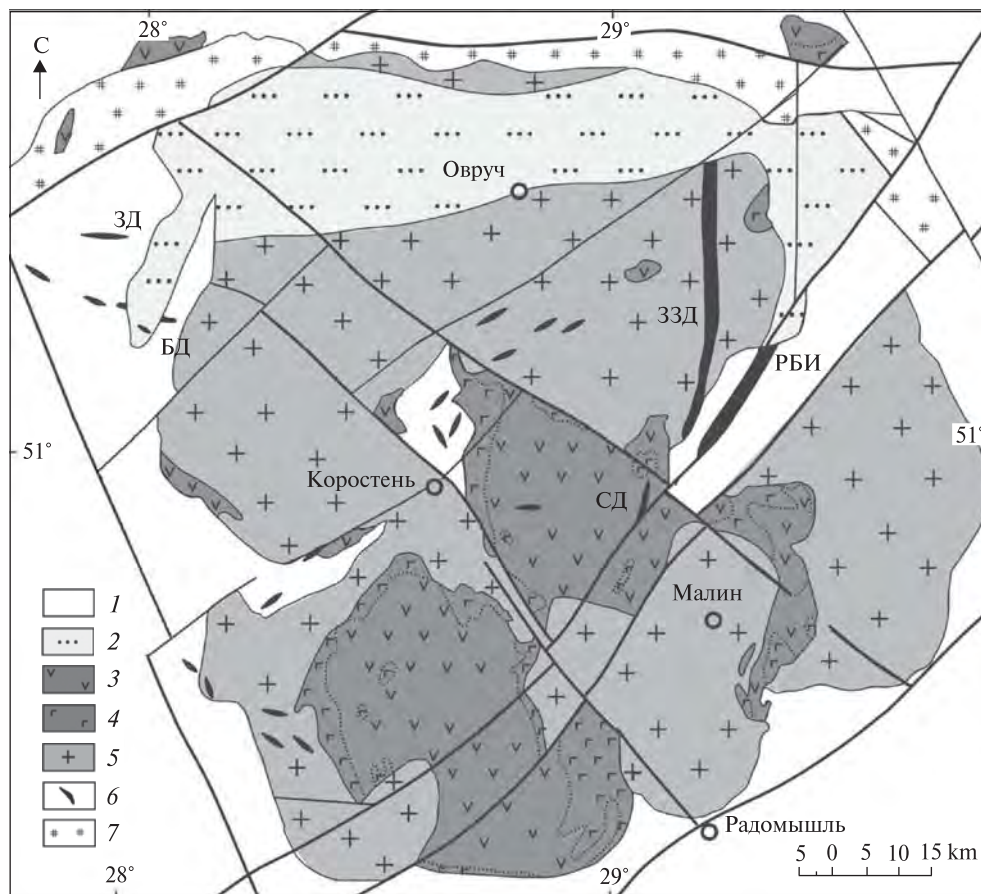


Рис. 1. Схематическая геологическая карта Коростенского плутона: 1 — гнейсы, кристаллосланцы тетереvской серии (PR_{1tt}) и гранитоиды житомирского комплекса (PR_{1zt}); 2 — вулканогенно-терригенные отложения топильнянской (PR_{1tp}) и овручской серий (PR_{1-2ov}); 3–5 — интрузивные образования коростенского комплекса (PR_{1ks}) (3 — анортозиты и габбро-анортозиты, 4 — габбро, габбро-нориты, габбро-монзониты, 5 — рапакиви и рапакивиподобные граниты); 6 — габбро-долериты, долериты и долеритовые порфириды (ЗЗД — Звиздаль-Залесская дайка, РБИ — Рудня-Базарская интрузия, СД — Скуратинская дайка, ЗД — Замысловичская дайка, БД — Белокоровичская дайка); 7 — интрузивно-метасоматические образования пержанского комплекса (PR_{1pz})

Fig. 1. Schematic geological map of the Korosten Pluton: 1 — gneisses and shales of the Teterev group (PR_{1tt}) and granitoids of the Zhitomir complex (PR_{1zt}); 2 — volcanic-terrigenous rocks of the Topilnya group (PR_{1tp}) and Ovruch group (PR_{1-2ov}); 3–5 — intrusive rocks of the Korosten complex (PR_{1ks}) (3 — anorthosites and gabbro-anorthosites, 4 — gabbros, gabbro-norites, gabbro-monzonites, 5 — rapakivi and rapakivi-like granites); 6 — gabbro-dolerites, dolerites and doleritic porphyrites (ЗЗД — Zvizdal-Zalesye dyke, РБИ — Rudnya-Bazarska intrusion, СД — Skuraty dyke, ЗД — Zamy Slovichy dyke, БД — Belokorovichy dyke); 7 — intrusive-metasomatic rocks of Perga complex (PR_{1pz})

РБИ сложена среднезернистыми габбро-долеритами. Последние ближе к контакту становятся более мелкозернистыми и приобретают гибридный вид за счет захвата и переработки гранитоидного материала вмещающих пород [5]. В теле РБИ отмечены жилы аплит-пегматоидных гранитов [2]. Геофизические данные свидетельствуют, что в разрезе РБИ имеет сложную форму. Центральная часть интрузии до глубины 1 км имеет грибообразную форму, а глубже отмечается резкое смещение центра массы на восток [3]. В пределах северо-западной части интрузии породы распространяются

до глубины 1,1–1,2 км, глубже их мощность резко уменьшается и они не фиксируются геофизическими методами [5]. Несмотря на это В.П. Бухарев предполагает дайковую форму залегания для РБИ [1], по комплексу петрографических признаков относя ее к субщелочной оливин-базальтовой формации вместе с другими известными дайками габбро-долеритов Волинского мегаблока — Звиздаль-Залесской, Белокоровичской, Замысловичской и др. Следует отметить, что на современных геологических картах [4] РБИ отнесена к коростенскому интрузивному комплексу (PR_{1ks}),

в то время как Звиздаль-Залесская и Белоковичская дайки — к самостоятельному посткоростенскому дайковому комплексу (PR_1).

Целью данной работы было изучение особенностей вещественного состава габбро-долеритов РБИ, уточнение ее формационной принадлежности и металлогенической специализации.

Минералого-петрографическая характеристика габбро-долеритов Рудня-Базарской интрузии. Для петрографической характеристики пород был использован керн скважин 1210, 1216, 1249, 1253, 1429, 1436, пробуренных геологами Житомирской ГРЭ во время проведения геологической съемки планшетов М-35-35-В и М-35-35-Г. Минералого-петрографические исследования охватывали изучение прозрачных и прозрачно-полированных шлифов, а также аншлифов под поляризационным микроскопом в проходящем и отраженном свете. Химический состав главных породообразующих

минералов из габбро-долеритов РБИ изучен с помощью электронно-зондового микроанализа в лаборатории прецизионных методов исследования УкрГГРИ на растровом электронном микроскопе-микроанализаторе РЕМ-10БИ с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром. Выборочные результаты анализа приведены в табл. 1—5. Суммы главных петрогенных оксидов нормированы на 100 %.

Макроскопически неизменные габбро-долериты РБИ окрашены в темно-серый цвет и характеризуются средне- и мелкозернистой структурой, иногда — порфировидной с единичными вкрапленниками плагиоклаза. Текстура изменяется от массивной до мелкотактовой за счет неравномерного распределения Fe-Ti окисно-рудных минералов и пироксенов. При наличии локальных постмагматических изменений габбро-долериты светлеют и приобретают пятнистый зеленовато-серый цвет, который подчеркивает офитовую струк-

Таблица 1. Результаты микронзондового анализа плагиоклазов из габбро-долеритов РБИ (скв. 1429, гл. 62,0)

Table 1. Results of electron microprobe analysis of plagioclases from gabbro-dolerites of RBI (borehole 1429, depth 62.0)

Минерал	Плагиоклаз основной массы					Плагиоклаз из друзитовых кайм		
Точка анализа	Pl ₁₃	Pl ₁₄	Pl ₁₆	Pl ₂₄	Pl ₂₅	Pl ₁₀	Pl ₁₂	Pl ₁₅
	<i>Вес. %</i>							
SiO ₂	60,05	59,66	60,21	59,08	58,79	55,14	56,33	53,36
TiO ₂	—	0,13	0,02	—	—	—	0,18	—
Al ₂ O ₃	24,71	23,96	24,59	24,37	24,64	26,48	25,79	27,98
FeO	0,32	0,16	0,00	0,45	0,21	0,21	0,30	0,16
MnO	—	—	—	—	0,06	—	—	—
MgO	0,88	0,53	0,68	0,93	0,83	0,89	1,03	0,81
CaO	7,29	8,69	8,04	7,60	8,42	11,49	10,21	13,10
Na ₂ O	6,32	6,46	5,99	6,89	6,48	5,51	5,61	4,27
K ₂ O	0,43	0,41	0,47	0,70	0,56	0,29	0,55	0,30
	<i>Формульные коэффициенты на 8 атомов кислорода</i>							
K	0,025	0,023	0,027	0,040	0,032	0,017	0,031	0,017
Na	0,546	0,561	0,517	0,599	0,564	0,484	0,491	0,377
Ca	0,348	0,417	0,383	0,365	0,405	0,558	0,494	0,639
Si	2,675	2,672	2,681	2,652	2,638	2,500	2,545	2,427
Al	1,298	1,265	1,291	1,289	1,303	1,415	1,374	1,500
Ti	—	—	—	—	—	—	0,006	—
Fe	0,012	0,006	0,000	0,017	0,008	0,008	0,011	0,006
Сумма	4,904	4,948	4,900	4,962	4,952	4,982	4,952	4,966
	<i>Миналы, мол. %</i>							
Or	2,7	2,3	2,9	4,0	3,2	1,6	3,1	1,6
Ab	59,4	56,0	55,8	59,7	56,3	45,7	48,3	36,5
An	37,9	41,7	41,3	36,4	40,5	52,7	48,6	61,9



Рис. 2. Субофитовая структура лейкогаббро-долерита РБИ под поляризационным микроскопом
 Fig. 2. Subophitic texture of RBI leucocratic gabbro-dolerite under polarization microscope

туру породы. Под микроскопом структура габбро-долеритов меняется от субофитовой (рис. 2) в наиболее лейкократовых разностях до габбро-офитовой — в умеренно лейкократовых, но никогда не приобретает той выразительности и совершенства, которые характерны для офитовой структуры габбро-долеритов Звиздаль-Залесской и подобных ей даек. Таблитчатые зерна плагиоклаза проявляют лишь частичный идиоморфизм по отношению к пироксенам, широко развиты венцовые структуры со сложными пироксеновыми оболочками вокруг зерен оливина, аналогичные келифитовым и друзитовым структурам в базитах коростенского комплекса. Также широко представлены микроструктуры распада твер-

Таблица 2. Результаты микрозондового анализа пироксенов из габбро-долеритов РБИ (скв. 1429, гл. 62,0)

Table 2. Results of electron microprobe analysis of pyroxenes from gabbro-dolerites of RBI (borehole 1429, depth 62.0)

Минерал	Инвертированный пижонит (одно зерно)				Гиперстен (друзитовая кайма)		Авгит		Гиперстен (периферия инвертированного пижонита)			Салит (периферия зерна)	
	4	5	7	8	9	11	20	23	69	70	76r	82	83
Точка анализа	Орх ^{матрица}		Срх ^{ламель}	Орх ^{матрица}	Орх		Ауг ^{центр}	Ауг ^{край}	Орх			Срх	
<i>Вес. %</i>													
SiO ₂	52,19	51,97	53,67	51,98	50,91	51,26	52,39	52,01	51,68	52,72	52,81	50,75	51,41
TiO ₂	0,32	0,02	—	0,22	0,03	0,32	0,07	—	—	—	—	0,29	0,19
Al ₂ O ₃	1,81	1,83	2,34	1,48	1,85	1,77	2,00	2,22	0,79	0,45	0,61	1,66	1,11
FeO	28,97	31,17	12,66	31,09	34,21	32,14	15,27	15,52	31,20	31,54	30,77	13,79	13,99
MnO	0,43	0,67	0,17	0,46	0,84	0,72	0,23	0,19	0,78	0,65	0,49	0,29	0,08
MgO	15,12	13,41	9,85	13,75	11,16	12,13	8,94	10,12	14,21	13,19	13,38	9,66	9,06
CaO	1,03	0,92	21,26	0,72	0,77	1,08	20,49	19,32	1,27	1,44	1,95	23,50	24,04
Na ₂ O	—	—	0,04	0,27	0,15	0,50	0,59	0,62	0,07	—	—	—	—
Cr ₂ O ₃	0,14	0,01	—	0,02	0,08	0,08	0,01	—	—	—	—	0,06	0,13
<i>Формульные коэффициенты на 6 атомов кислорода</i>													
Na	—	—	0,003	0,020	0,011	0,038	0,044	0,045	0,006	—	—	—	—
Ca	0,042	0,038	0,856	0,030	0,032	0,045	0,838	0,789	0,053	0,060	0,081	0,966	0,989
Cr	0,004	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg	0,864	0,775	0,552	0,794	0,656	0,707	0,508	0,575	0,825	0,764	0,773	0,553	0,519
Mn	0,014	0,022	0,005	0,015	0,028	0,024	0,008	0,006	0,026	0,021	0,016	0,009	0,003
Fe	0,929	1,01	0,398	1,008	1,128	1,051	0,487	0,494	1,016	1,025	0,997	0,443	0,449
Ti	0,009	0,001	—	0,007	—	0,010	—	—	—	—	—	0,008	0,005
Al	0,082	0,083	0,104	0,068	0,086	0,081	0,090	0,100	0,036	0,021	0,027	0,075	0,050
Si	2,001	2,014	2,016	2,014	2,008	2,005	1,999	1,982	2,012	2,049	2,046	1,948	1,974
Сумма	3,945	3,943	3,934	3,956	3,952	3,963	3,976	3,991	3,974	3,940	3,940	4,004	3,993
<i>Миналы, мол. %</i>													
Wo	2,3	2,1	47,3	1,6	1,7	2,5	45,5	42,3	2,8	3,2	4,3	49,0	50,5
En	46,7	42,0	30,5	43,0	35,6	38,7	27,6	30,8	43,0	40,9	41,4	28,1	26,5
Fs	51,0	55,9	22,3	55,4	62,7	58,8	26,9	26,8	54,3	55,9	54,3	22,9	23,1

Примечание. Здесь и в табл. 4, 5: r — растровый анализ.

дых растворов в пироксенах и Fe-Ti окисно-рудных минералах.

Характерная особенность габбро-долеритов РБИ — их преимущественно лейкократовый существенно плагиоклазовый состав, что также сближает эти породы с лейкократовыми габброидами (габбро-анортозитами) коростенского комплекса. Количество плагиоклаза обычно составляет 73—89 %. В небольшом количестве присутствуют, %: ортопироксен — 3—5, клинопироксен — 2—10, оливин — 1—5, ильменит — 1—6, биотит — 1—3 и калишпат — 3—5. Акцессорные минералы представлены апатитом, титаномагнетитом, сульфидами и цирконом.

Плагиоклаз образует субидиоморфные таблитчатые кристаллы размером 2—6 мм. В проходящем свете он неоднородно замутнен микроскопическими игольчатыми включениями рудного минерала, вероятно, ильменита, ориентированными вдоль определенных кристаллографических направлений в плагиоклазе. Обычно в центральной части зерен таких включений больше, что придает им нечеткую зональность. В скрещенных николях отдельные зерна обнаруживают грубую блочность или зональное строение с неправильными расплывчатыми ядрами. Двойникова-

Таблица 3. Результаты микрозондового анализа оливина (одно зерно) из габбро-долеритов РБИ (скв. 1429, гл. 62,0)
Table 3. Results of electron microprobe analysis of olivines from gabbro-dolerites of RBI (borehole 1429, depth 62.0)

Точка анализа	1	2	3
	О _{край}	О _{центр}	О _{край}
<i>Вес. %</i>			
SiO ₂	34,81	34,31	34,29
FeO	52,35	52,20	52,90
MnO	0,69	1,04	0,83
MgO	12,12	12,39	11,98
CaO	0,04	0,06	—
<i>Формульные коэффициенты на 4 атома кислорода</i>			
Mg	0,547	0,561	0,543
Fe	1,326	1,326	1,347
Mn	0,018	0,027	0,022
Si	1,054	1,042	1,044
Сумма	2,946	2,958	2,956
<i>Минералы, мол. %</i>			
Fo	28,9	29,3	28,4
Fa	71,0	70,6	71,6
La	0,1	0,1	0,0

ние полисинтетическое с комбинированными граневыми и сложными законами. Двойниковые полосы четкие в одном, реже — в

Таблица 4. Результаты микрозондового анализа ильменитов из габбро-долеритов РБИ (скв. 1429, гл. 62,0)

Table 4. Results of electron microprobe analysis of ilmenites from gabbro-dolerites of RBI (borehole 1429, depth 62.0)

Минерал	Ильменит с ламелями титаногематита (одно зерно)				Ильменит (одно зерно)			Ильменит с ламелями титаногематита		
	26	29	30	28	35	36	37	44r	45r	52r
Точка анализа	Пм _{край}	Пм _{центр}	Пм _{край}	Нем _{ламель}	Пм _{край}	Пм _{промеж}		Пм		
<i>Вес. %</i>										
TiO ₂	50,87	50,78	50,84	12,75	51,75	52,18	51,70	50,93	51,25	52,36
FeO	49,01	48,90	48,34	87,13	46,76	47,15	47,40	47,58	47,55	47,32
MnO	0,12	0,11	0,28	0,12	0,69	0,38	0,62	0,68	0,52	0,32
MgO	—	0,21	0,54	—	0,80	0,29	0,28	0,81	0,68	—
<i>Формульные коэффициенты на 3 атома кислорода</i>										
Fe ²⁺	0,962	0,951	0,933	0,230	0,931	0,969	0,955	0,914	0,930	0,987
Mn	0,003	0,002	0,006	0,003	0,015	0,008	0,013	0,014	0,011	0,007
Mg	—	0,008	0,020	—	0,030	0,011	0,011	0,030	0,026	—
Ti	0,964	0,961	0,96	0,232	0,975	0,988	0,979	0,960	0,966	0,994
Fe ³⁺	0,071	0,078	0,081	1,535	0,049	0,024	0,043	0,082	0,067	0,012
Сумма	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
<i>Минералы, мол. %</i>										
Пм	96,4	96	95,9	24	97,4	98,8	97,8	95,7	96,5	99,4
Нем	3,6	4	4,1	76	2,6	1,2	2,2	4,3	3,5	0,6

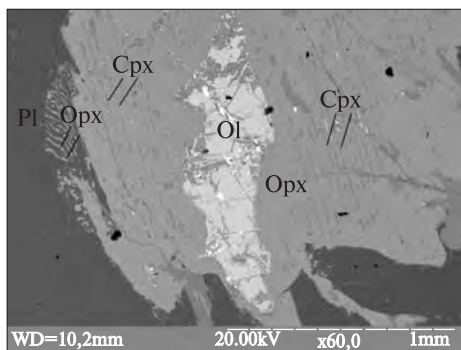


Рис. 3. Инвертированный пижонит с пойкилитовым включением оливина. Изображение под растровым электронным микроскопом (Срх — клинопироксен (авгит), ОI — оливин, Орх — ортопироксен (гиперстен), Pl — плагиоклаз)

Fig. 3. Inverted pigeonite with the poikilitic inclusion of olivine. The image under a raster electron microscope (Cpx — clinopyroxene (augite), OI — olivine, Орх — orthopyroxene (hypersthene), Pl — plagioclase)

двух направлениях, обычны "висячие" двойники. Углы симметрического угасания в перпендикулярных к [100] разрезах составляют 24—27°, что отвечает андезину. По данным микрозондового анализа, состав большинства плагиоклазов действительно соответствует андезиновому An_{36-42} (табл. 1). Исключение со-

ставляют только коронарные каймы вокруг зерен оливина, где основность плагиоклаза, находящегося в друзитовых сростаниях с ортопироксеном, доходит до лабрадора An_{50-62} . Местами плагиоклаз подвержен неоднородно-пятнистой или околотрещинной серицитизации и сосюритизации. Но лишь в отдельных образцах постмагматические процессы имеют существенное развитие.

Ортопироксен обычно преобладает над другими мафическими минералами, что существенно отличает базиты РБИ от габбро-долеритов Звиздаль-Залесской дайки, а также других даек субщелочной долерит-диабазовой формации Волынского мегаблока, для которых характерен исключительно авгитового состава клинопироксен. Ортопироксен РБИ представлен бесцветным гиперстеном $Wo_{2-4}En_{41-47} \times Fs_{51-56}$ (табл. 2), который образует ксеноморфные зерна размером 0,3—3 мм с угловатыми ограничениями, приспособившимися к межзерновому пространству плагиоклазов. Обычны венцовые обрамления монокристаллов гиперстена вокруг выделений оливина (рис. 3), а также сложные друзитовые сростки наиболее железистого гиперстена $Wo_{2-3} \times En_{36-39}Fs_{59-63}$ (табл. 2) с основным плагио-

Таблица 5. Результаты микрозондового анализа титаномagnetитов из габбро-долеритов РБИ (скв. 1429, гл. 62,0)

Table 5. Results of electron microprobe analysis of Ti-magnetites from gabbro-dolerites of RBI (borehole 1429, depth 62.0)

Минерал	Магнетит (одно зерно)					Магнетит с lamелями ильменита						Магнетит (два зерна)		
	32	33	34	40	41	42r	43r	46r	47r	48r	49r	50r	51r	58
Точка анализа	Mgt _{центр}	Mgt _{промеж}	Mgt _{край}			Mgt						Mgt ₁	Mgt ₂	Mgt ₁
<i>Вес. %</i>														
TiO ₂	1,47	1,35	1,89	1,46	1,96	3,06	5,12	2,96	1,79	1,71	2,73	2,21	1,60	2,01
Al ₂ O ₃	1,58	1,49	1,02	1,44	1,23	1,78	2,61	1,29	1,90	2,12	1,61	1,96	1,92	1,50
FeO	96,55	96,82	96,86	96,90	96,49	94,90	90,91	95,48	95,63	95,03	95,24	95,29	96,17	95,96
MnO	0,41	0,34	0,23	0,12	0,32	0,26	0,30	0,27	0,19	0,29	0,36	0,31	0,29	0,35
MgO	—	—	—	0,08	—	—	1,06	—	0,49	0,85	0,06	0,23	0,02	0,19
<i>Формульные коэффициенты на 4 атома кислорода</i>														
Fe ⁺²	1,026	1,026	1,045	1,032	1,043	1,076	1,073	1,072	1,019	0,992	1,061	1,039	1,033	1,032
Mn	0,012	0,010	0,007	0,003	0,010	0,008	0,009	0,009	0,005	0,009	0,011	0,009	0,009	0,011
Mg	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,056	0,000	0,025	0,045	0,003	0,012	0,001	0,010
Ti	0,039	0,036	0,051	0,039	0,052	0,082	0,136	0,079	0,048	0,046	0,073	0,059	0,043	0,054
Fe ⁺³	1,856	1,865	1,854	1,860	1,843	1,760	1,617	1,786	1,822	1,821	1,784	1,798	1,834	1,830
Al	0,067	0,063	0,043	0,061	0,052	0,075	0,109	0,054	0,080	0,088	0,068	0,082	0,080	0,063
Сумма	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
<i>Минералы, мол. %</i>														
Mt	96,5	96,8	95,1	96,1	95,1	91,8	86,0	92,2	95,3	95,7	93,0	94,3	96,0	95,0
Usp	3,5	3,2	4,9	3,9	4,9	8,2	14,0	7,8	4,7	4,3	7,0	5,7	4,0	5,0

клазом, которые формируют внешнюю часть коронарных структур и, наверное, являются более поздними. Скорее всего, значительная часть ортопироксенов РБИ представляет собой инвертированные пижониты. Последние первоначально кристаллизовались как высокотемпературные низкокальциевые клинопироксены, позже испытав инверсию и субсолидусный распад с формированием сложных ламелярных и эмульсионных структур прорастания гиперстеновой матрицы ориентированными включениями авгита (рис. 3). Следует отметить, что структуры распада пироксенов, кроме габбро-долеритов РБИ, также характерны для базитов коростенского комплекса. Тонкая ламелярная структура в плоскости (010) проявляется благодаря неоднородному угасанию зерен под поляризационным микроскопом, но лучше видна под электронным. Грубая ламелярная структура, ориентированная параллельно реликтовой плоскости (001), хорошо диагностируется под оптическим и электронным микроскопами (рис. 3), но проявлена не везде. Складывается впечатление, что лишь отдельные ядра (примокристы) имели первичный пижонитовый состав и распались на две составляющие с освобождением избытка кальция в виде грубых ламелей авгита в гиперстеновой матрице. Внешние оболочки примокристов первоначально состояли из высокотемпературного ортопироксена, который при субсолидусном распаде потерял избыток кальция, приобретя тонкое ламелярное строение в плоскости (010). Вероятно, в последнем случае тонкие ламели представлены не авгитом, а пижонитом.

Клинопироксен переменного авгит-салитового состава распространен несколько меньше ортопироксена. В отличие от авгитов Звиздаль-Залесской дайки, клинопироксены РБИ представлены бесцветной разновидностью с тонким ламелярным строением в плоскости (001). По химическому составу — $Wo_{42-51} \times En_{27-31}Fs_{22-27}$ (табл. 2), они несколько более железистые и кальциевые. Как и ортопироксен, образуют ксеноморфные зерна в промежутках плагиоклазов. При этом соседние пространственно разобщенные участки обычно представляют части более крупных скелетных зерен. Подобно клинопироксенам из габброидов коростенского комплекса, авгиты и салиты РБИ характеризуются присутствием ориентированных игольчатых включе-

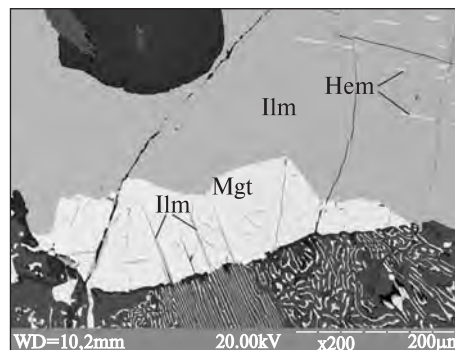


Рис. 4. Структуры распада в ильмените и титаномagnetите. Изображение под растровым электронным микроскопом (Hem — титаногематит, Ilm — ильменит, Mgt — титаномagnetит)

Fig. 4. Subsolidus exsolution texture in ilmenite and Ti-magnetite. The image under a raster electron microscope (Hem — Ti-hematite, Ilm — ilmenite, Mgt — Ti-magnetite)

ний рудного минерала, более грубых, чем рудные включения в плагиоклазах.

Оливин распространен крайне неоднородно, в отдельных шлифах вообще отсутствует. Он имеет феррогортонитовый состав, более железистый — Fa_{71-72} , чем состав оливина Звиздаль-Залесской дайки (табл. 3). Образует зерна неправильной формы размером 0,3—1 мм, полностью включенные в ортопироксен или окаймленные пироксеновой оболочкой (рис. 3). Имеет грубую отдельность в плоскости (010). Местами частично или полностью замещается серпентином с выделением мелкозернистого магнетита в краевых частях зерен и вдоль трещин отдельности.

Ильменит также распределен в шлифах неравномерно, на одних участках присутствует лишь в виде единичных микроскопических зерен, на других — образует сидеронитовые скопления размером до 5—6 мм. Правильные таблитчатые кристаллы редки, чаще встречаются ксеноморфные зерна. В отраженном свете ильмениты имеют полисинтетическое двойникование с пластинчатыми двойниками, ориентированными под углом к плоскости (0001). Под электронным микроскопом в ильменитах РБИ наблюдаются микроскопические пластинчатые включения бедной титаном железистой фазы, вероятно — титаногематита — $Ilm_{24}Hem_{76}$ (табл. 4), ориентированные в плоскости (0001) (рис. 4). С помощью микрозондового анализа установлено, что ильмениты РБИ имеют состав $Ilm_{96-99}Hem_{1-4}$ (табл. 4), близкий к стехиометрическому, с

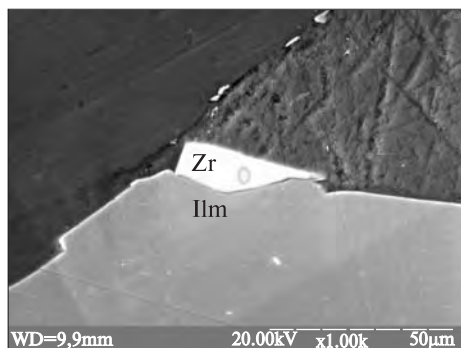


Рис. 5. Микросталл циркона, нарастающий на зерне ильменита. Изображение под растровым электронным микроскопом (Ilm — ильменит Zr — циркон)

Fig. 5. Zircon microcrystal growing over the ilmenite grain. The image under a raster electron microscope (Ilm — ilmenite, Zr — zircon)

незначительным содержанием примесей Fe³⁺, Mg, Mn. Обычны реакционные оболочки титанистого биотита вокруг выделений ильменита. На границе с силикатами на ильменит нарастают микросталлы циркона (рис. 5), местами формирующие тоненькие прерывистые каймы, подобные описанным [7] в рудных норитах норвежского месторождения Теллес.

Титаномагнетит редко встречается в габбро-долеритах РБИ. Это мелкие ксеноморфные зерна с ориентированными пластинчатыми и каплевидными включениями ильменита, которые хорошо различаются в отраженном свете под поляризационным, а также под

электронным микроскопом. Следует отметить, что подобные решетчатые и эмульсионные структуры распада характерны для титаномагнетитов из анортозитов и титаноносных габброидов коростенского комплекса. В результате микрозондового изучения в титаномагнетитах РБИ выявлено умеренное содержание ульвошпинелевого минала, $Usp_{3-14} \times Mt_{86-97}$ (табл. 5).

Биотит формирует прерывистые оболочки вокруг ильменита. Он представлен титанистой разновидностью с сильным плеохроизмом от яркого красно-коричневого по Ng до светло-желтого по Np. Свойственны широкие плеохроические оболочки вокруг микроскопических включений аксессуарных минералов. Для биотита характерна пластинчатая форма с равными торцевыми частями, некоторые зерна незначительно деформированы. Размеры отдельных пластинок не превышают 1 мм. Кроме биотита в габбро-долеритах РБИ распространен светлый зеленовато-коричневый флогопит, пластинки которого приурочены к внешним друзитовым оболочкам вокруг зерен оливина.

Калишпат распределен в габбро-долеритах РБИ неоднородно. При этом он всегда заполняет интерстиции между зернами плагиоклаза, частично корродируя их. Размеры отдельных выделений — 0,2—1 мм. Обычно это водяно-прозрачный однородный несдвойникованный

Таблица 6. Химический состав габбро-долеритов РБИ, %

Table 6. Major element geochemistry of RBI gabbro-dolerites intrusion, %

Номер анализа	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Скв./гл.	1228/76,6	1244/86,8	1254/204,5	1256/144,2	1216/68,9	1219/72,1	1429/62,5	1430/73,8	1431/66,0
SiO ₂	50,56	53,06	47,84	54,7	48,96	44,36	48,86	48,29	51,44
TiO ₂	2,12	0,98	4,44	0,33	4,24	4,32	2,24	3,06	2,02
Al ₂ O ₃	21,61	17,01	16,29	23,82	18,88	12,6	17,47	14,96	13,3
Fe ₂ O ₃	2,02	2,9	1,9	0,72	2,69	3,37	2,23	2,67	4,24
FeO	7,36	7,78	13,13	3,7	8,25	17,74	11,7	12,92	13,26
MnO	0,04	0,07	0,07	0,01	0,08	0,16	0,108	0,07	0,06
MgO	2,28	4,99	3,94	2,68	1,93	3	3,82	3,54	3,07
CaO	7,95	7,02	6,14	8,95	7,66	8,13	6,87	7,21	6,58
Na ₂ O	3,52	2,9	3,12	3,44	3,52	2,82	3,8	2,8	3,1
K ₂ O	1	1,31	1	0,3	1,06	1,16	1,5	1,8	2
P ₂ O ₅	0,36	0,29	0,37	0,08	0,45	0,65	0,55	1,4	0,62
П. п. п.	1,58	1,74	1,68	1,01	2,07	0,88	1,14	1,37	0,52
Сумма	100,40	100,05	99,92	99,74	99,79	99,19	100,29	100,09	100,21
Na ₂ O + K ₂ O	4,52	4,21	4,12	3,74	4,58	3,98	5,30	4,60	5,10

П р и м е ч а н и е. Анализы 1—6 заимствованы из работы И.П. Буковича [3], 7—9 — из работы Л.Ф. Котвицкого [5].

ортоклаз. Редко встречаются зерна с микропертитовым строением, напоминающие отпечатки пальцев.

Апатит обычно кристаллизуется в виде достаточно правильных длиннопризматических кристаллов размером 0,05—1 мм, ориентированных вдоль границ плагиоклазовых зерен или пойкилитово включенных в другие породообразующие минералы. Иногда встречаются ксеноморфные зерна апатита.

Химический состав габбро-долеритов Рудня-Базарской интрузии. По данным силикатного анализа, химический состав габбро-долеритов РБИ в большинстве случаев соответствует составу основных пород субщелочного ряда К-Na серии. Содержание SiO_2 составляет 44—55 % (табл. 6), достигая максимума в обогащенных плагиоклазом габбро-долеритах и уменьшаясь к минимуму в разновидностях с повышенным содержанием ильменита. Повышенная натровая щелочность прежде всего связана с андезитовым составом плагиоклаза. Суммарное содержание щелочей колеблется в пределах 3,7—5,3 % (табл. 6), при этом натрия всегда заметно преобладает над калием. Содержание калия также повышено, по сравнению со средними значениями для основных пород. В отдельных разновидностях за счет увеличения содержания калишпата содержание K_2O может превышать 1,7 % (табл. 6), тем самым приближая их к монцогаббро и монцоноритам коростенского комплекса. Повышенная глиноземистость большинства проанализированных габбро-долеритов объясняется их существенно плагиоклазовым составом. Характерной особенностью химизма габбро-долеритов РБИ служит их высокая железистость и титанистость, связанные с высокой железистостью мафических минералов и повышенным содержанием ильменита. Вместе с повышенным содержанием P_2O_5 и низким — Ni и Sr эти особенности составляют индикаторные геохимические черты базитов коростенского комплекса, которые определяют их металлогеническую специализацию.

Выводы. Выполненные исследования позволяют дать обобщающую минералого-петрографическую характеристику породам Рудня-Базарской интрузии, определить характерные особенности их вещественного сос-

тава и структуры и на основании этого провести сравнение с другими интрузивными образованиями региона. Рудня-Базарская интрузия сложена гипабиссальными основными породами субщелочного ряда. Большинство исследованных образцов характеризуются кайнотипностью с хорошо выраженными среднезернистыми субофитовыми и габбро-офитовыми структурами, что сближает их с габбро-долеритами Звиздаль-Залесской, Скурятинской, Белокоровичской и других субщелочных базитовых даек восточной части Волынского мегаблока УЩ. Сходство подкрепляется оливинсодержащим составом габбро-долеритов РБИ и апатит-ильменитовым парагенезисом аксессуарных минералов. Вместе с тем тщательное сравнение габбро-долеритов РБИ и ближайшей к ней Звиздаль-Залесской дайки демонстрирует существенные различия в вещественном составе и микроструктурных особенностях исследуемых пород. Главными отличиями вещественного состава пород РБИ служат: большая дифференцированность значений содержания плагиоклаза и мафических минералов, двупироксеновый парагенезис мафических минералов с обычным преобладанием ортопироксена (инвертированного пижонита) над клинопироксеном, повышенная железистость мафических минералов, значительный интервал значений содержания Fe-Ti окисно-рудных минералов и апатита. Микроструктурные особенности пород РБИ таковы: широкая распространенность первичных венцовых, коронарных и друзитовых структур, а также симплектитовых микроструктур распада твердых растворов в пироксенах, ильменитах и титаномагнетитах. По целому ряду минералого-петрографических признаков габбро-долериты РБИ подобны габброидам коростенского комплекса, особенно разновидностям с габбро-офитовыми структурами, нередкими среди базитов этого комплекса. Именно это, вместе с геохимическими особенностями пород РБИ, позволяет определить их фосфортитановую минералогеническую специализацию. Дополнительных исследований требует определение физико-химических условий формирования минеральных парагенезисов РБИ, в том числе и рудных.

1. Бухарев В.П. Эволюция докембрийского магматизма западной части Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1992. — 152 с.
2. Бухарев В.П., Полянский В.Д. Классификация и формационная принадлежность габбро-долеритов Волинского блока Украинского щита // Геол. журн. — 1983. — 43, вып. 1. — С. 33—44.
3. Геологическая карта восточной части Коростенского плутона (Федоровский массив и его обрамление) 1 : 50000 планшеты М-35-35-Г, М-35-47-Б, М-35-47-Г : Отчет ГСП-35 ЖГРЭ / И.П. Букович, А.Л. Кашеев, Н.П. Дицул, А.И. Тимошенко. — Киев, 1976. — 537 с.
4. Геологическая карта основных структурных этажей Украинской ССР и Молдавской ССР. Масштаб 1 : 1 00000 / Под ред. А.И. Зарицкого. — Киев, 1989.
5. Геологическая карта северной части Коростенского плутона 1 : 50000 планшеты М-35-34-Б (ю. п.); Г (в. п.); М-35-35-А (ю. п.), В : Отчет ГСП-35 ЖГРЭ / Л.Ф. Котвицкий, Н.П. Дицул, А.П. Глухов и др. — Киев, 1977. — 325 с.
6. Шербак Н.П., Артеменко Г.В., Бартницкий Е.Н. и др. Геохронологическая шкала докембрия Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1992. — 144 с.
7. Charlier V. Petrogenesis of magmatic iron-titanium deposits associated with Protherozoic massif-type anorthosites. — Univ. de Liege, 2007. — 165 p.

Киев. нац. ун-т им. Тараса Шевченко, Киев
Укр. гос. геол.-развед. ин-т, Киев

Поступила 14.10.2009

РЕЗЮМЕ. Рудня-Базарська базитова інтрузія просторово асоціює зі складним Коростенським плутоном анортозит-рапаківігранітної формації в межах Волинського мегаблоку Українського щита. Вивчені мінералогічно-петрографічні особливості та формаційна приналежність габбро-долеритів Рудня-Базарської інтрузії. Виконано порівняння з сублужними базитовими дайками східної частини Волинського мегаблоку та з габроїдами коростенського комплексу. Доведена спорідненість габбро-долеритів Рудня-Базарської інтрузії з базитами коростенського комплексу. Визначена їх фосфор-титанова мінералогічна спеціалізація.

SUMMARY. The Rudnya-Bazarska mafic intrusion (RBI) spatially associates with the Korosten gabbro-anorthosite-mangerite-ropakivi-granite complex within Volyn block of the Ukrainian Shield. The RBI crosscuts the metamorphic rocks of the Nedashky block that represents an ancient folded basement of the Korosten pluton. The Nedashky block is located in the least exposed northeast part of the Korosten pluton that, therewith, got in a zone of resettlement after the Chernobyl disaster. Thus, this area is one of the least investigated within the crystalline basement of the Ukrainian Shield. The recent regional geological researches in this region have been executed in the 70's of the 20th century when carrying out geological survey 1 : 50000 scale. Some results of these researches have been generalized in reports about the geological survey, but, unfortunately, are not they published in the scientific literature. The authors have summarized all data about geological position of the RBI and have studied available drill-cores from sparse boreholes drilled in the area of the Nedashky block. RBI occurs as linearly extended body with north-east strike controlled by the Teterev fracture zone. It is traced at a distance more than 18 km with thickness of 1—1.5 km. In the significant area the RBI is covered by mesozoic to cainozoic sediments up to 70 m. On the north-east flank it is covered by quartz porphyries of the Vilcha suite with U-Pb zircon isotope age of 1770 Ma. RBI breaks through the migmatites of the paleoproterozoic Zhitomir complex (2010 Ma), a possible substratum for which was gneisses of amphibolitic facies and shales of the Teterev group. Several veins of aplitic-pegmatitic granites, crosscutting the RBI rocks, were attributed to Korosten complex. The authors investigate mineralogical and petrographic features of the mafic rocks of the Rudnya-Bazarska intrusion. A comparison is made with the subalkaline mafic dikes widely distributed in the eastern part of the Volyn block and with the Korosten complex gabbroic rocks. RBI is formed by hypabyssal gabbroic rocks with subalkaline features. The majority of the investigated samples are unaltered rocks with well expressed medium-grained subophitic and gabbro-ophitic textures, which make them similar to the gabbro-dolerites of Zvizdal-Zalesye, Skuraty, Belokorovichy and some others subalkaline basic dykes, widespread in eastern part of the Volyn block at the vicinity of the Korosten pluton. The similarity is supported by the olivine-bearing composition of the RBI basites with apatite-ilmenite paragenesis of accessory minerals. At the same time, a careful comparison of RBI basites with the gabbro-dolerites of the neighboring Zvizdal-Zalesye dyke shows some essential distinctions in composition and microtextural features of the investigated rocks. The main characteristic feature of RBI rock compositions is their greater modal diversity especially in respect of quantitative contents of plagioclase and mafic, two-pyroxen paragenesis with usual prevalence of orthopyroxene (inverted pigeonite) above augite, more evolved mafic minerals, greater variations in concentration of Fe-Ti oxide-ore minerals and apatite. The textural features of RBI rocks are a wide spread of marginal coronary textures around olivine and pyroxenes as well as subsolidus dissolution microstructures in pyroxenes, ilmenite and Ti-magnetite. A lot of mineralogical and petrographical features of RBI rocks correspond to the Korosten complex gabbroids, especially to their variations with gabbro-ophitic textures which are frequent among basites of this complex. This together with geochemical features allows to expect the phosphorus-titanium ore specialization for the RBI. Physical and chemical conditions of RBI mineral paragenesis formation demands additional researches.

УДК 550.42 : 552.311(477)

Г.В. Артеменко, И.А. Самборская, В.В. Демедюк, М.Е. Стеценко

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КИСЛЫХ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД В СОРОКИНСКОЙ ЗЕЛЕНОКАМЕННОЙ СТРУКТУРЕ (ПРИАЗОВСКИЙ МЕГАБЛОК УКРАИНСКОГО ЩИТА)

В результате петрогеохимических исследований установлено, что исходная магма кислых вулканитов Сорокинской зеленокаменной структуры (ЗС) образовалась в коровом магматическом источнике, а архейских гранитоидов — в нижнекоровых магматических очагах. Среди метаосадочных пород крутобалкинской свиты выделено жильное тело плагиогранитов, которые по геохимическим особенностям подобны плагиогранитоидам возрастом 3,0 млрд лет, слагающим массивы в бортах Сорокинской ЗС. Более поздние интрузии лейкократовых гранитов генетически связаны с гранодиоритами Осипенковского массива.

Введение. Сорокинская зеленокаменная структура (ЗС) расположена в восточной части Салтычанского антиклинория вблизи границы с Мангушским синклинорием. Длина этой структуры — около 35 км [5, 6]. Комплекс зеленокаменных пород смят в синклиналию складку с симметричным строением крыльев. С севера на юг простирание структуры коленообразно изменяется с северо-западного на субширотное. По всему простиранию она запрокинута на северо-восток. Падение метаморфических пород на юго-запад под углом 75—85°. В направлении на юго-восток складка раскрывается от 650 м на севере до 1100 м на юге. Фундамент Сорокинской ЗС сложен высокометаморфизованными породами западноприазовской серии. Нижняя часть разреза этой структуры сложена породами коматиит-базальтовой серии с прослоями железистых кварцитов и метатерригенных пород ольгинской свиты, которые прорываются гипабиссальными телами кварц-плагиоклазовых метапорфиров. U-Pb изотопный возраст метаморфизованных кварц-плагиоклазовых порфиров (метариодацитов) — 3160 ± 130 млн лет [3]. В верхней части разреза осадочно-вулканогенной толщи присутствуют пирокластические,

лавово-пирокластические и лавовые образования кислых вулканитов, которые по составу соответствуют андезито-дацитам, риодацитам и риолитам [6]. Породы ольгинской свиты несогласно перекрыты метаморфизованными терригенно-осадочными породами крутобалкинской свиты архейского возраста, которые, в свою очередь, перекрыты метаосадочными породами садовой толщи палеопротерозойского возраста. Осадочно-вулканогенные породы Сорокинской ЗС прорываются небольшими интрузиями плагиогранитоидов сурского типа возрастом 3000 млн лет, прослеживаемыми непрерывно вдоль бортов структуры [3], более поздним Осипенковским массивом возрастом 2855 ± 19 млн лет [2, 4] и мелкими дайкообразными телами гранитов возрастом 3000 и 2680 ± 30 млн лет [1, 3].

Результаты исследований. Нами были выполнены петрогеохимические исследования кислых метавулканитов (метаморфизованных кварцевых порфиров) и интрузивных гранитоидов в Сорокинской ЗС с целью решения вопроса об их генетических соотношениях. Содержание редких и редкоземельных элементов определено с помощью метода ICP MS в ЦЛ ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург, Россия).

Метаморфизованные кварцевые порфиры (3160 ± 130 млн лет [3], скв. 71-95, гл. 145,8—149,0 м, обр. 99-32; гл. 154,8—161,2 м, обр. 99-39) не-

© Г.В. Артеменко, И.А. Самборская,
В.В. Демедюк, М.Е. Стеценко, 2010

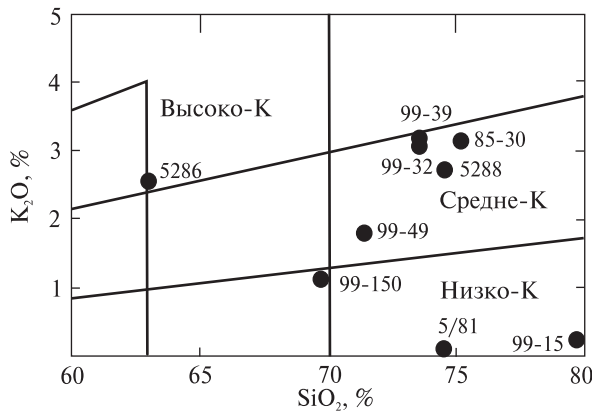


Рис. 1. Диаграмма $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ для кислых магматических пород Сорокинской структуры

Fig. 1. Diagram of $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ for the acid magmatic rocks of Soroky structure

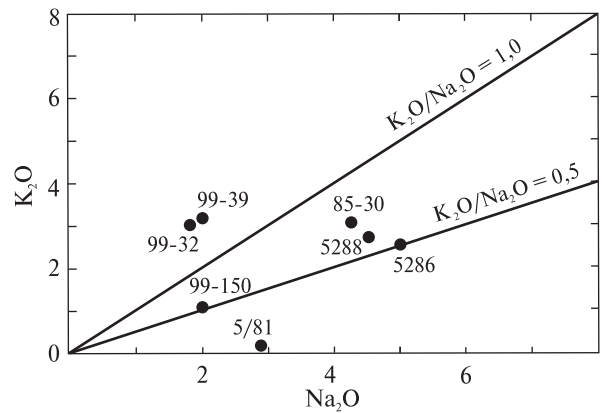


Рис. 2. Диаграмма $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ для кислых магматических пород Сорокинской структуры

Fig. 2. Diagram of $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ for the acid magmatic rocks of Soroky structure

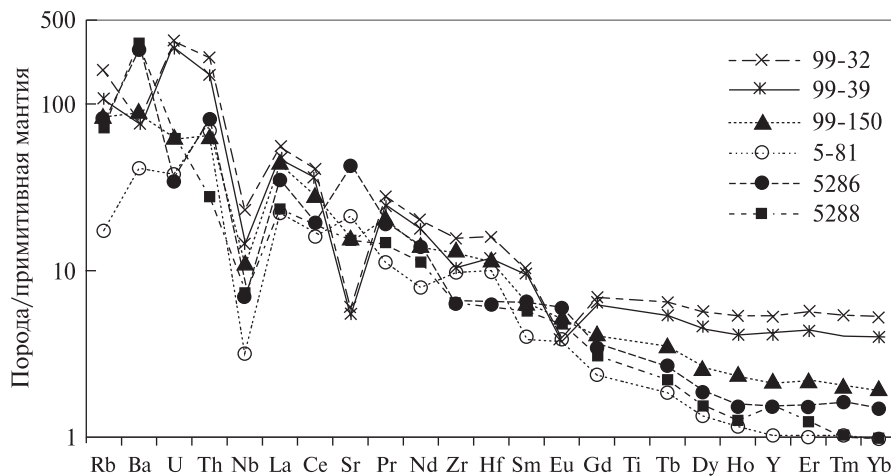


Рис. 3. Мультиэлементная диаграмма для кислых магматических пород Сорокинской структуры. Концентрация элементов нормализована на примитивную мантию [10]

Fig. 3. Multielement diagram for acid igneous rocks of Soroky structure. The concentration of elements is normalized to primitive mantle [10]

равномернозернистые, сланцеватой текстуры. Структура их порфириовидная (содержат порфиробласты кварца), мелкозернистая основная масса состоит из кварца и полевого шпата (85–90 %), биотита (10–15 %) и единичных зерен рудных минералов.

По химическому составу порода соответствует низкощелочным риолитам [9]: ($\text{SiO}_2 - 73,54 - 73,60 \%$; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 4,84 - 5,22 \%$) (табл. 1). Порода высокоглиноземистая (коэффициент глиноземистости (al') варьирует от 1,43 до 1,57), среднекалевая (рис. 1), имеет наибольшие значения отношения $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ (1,61–1,69). На диаграмме $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}$ (рис. 2) фигуративные точки ее состава отделены от точек состава изученных гранитоидов. На мультиэлементной диаграмме кварцевые порфиры имеют отрицательную аномалию европия ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0,47 - 0,48$) (рис. 3). Распределение РЗЭ в них дифференцированное —

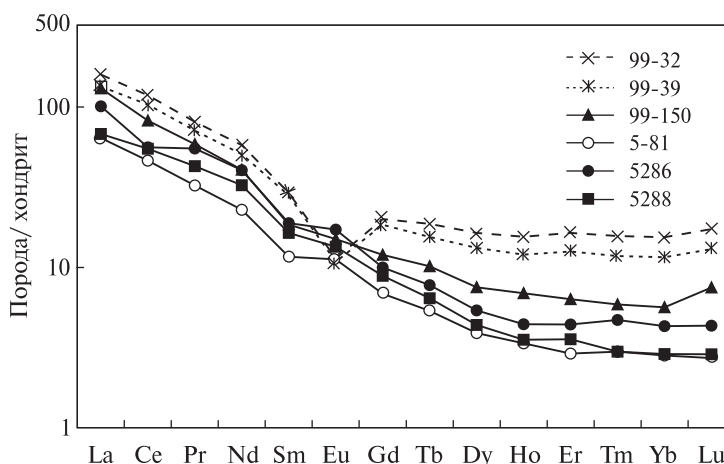
($\text{La}/\text{Yb})_N = 9,76 - 11,58$ при $\text{Yb}_N = 11,59 - 15,41$; ($\text{La}/\text{Sm})_N = 4,77 - 5,48$; ($\text{Yb}/\text{Gd})_N = 0,63 - 0,77$. На диаграмме выделяются положительные аномалии Th, U и отрицательные — Ba, Nb, Sr и Eu (рис. 4). По характеру распределения РЗЭ кварцевые порфиры подобны риолитам типа F II [7]. Породы с таким распределением РЗЭ подобны кислым породам, которые формируются в континентальной или окраинно-континентальной обстановке.

Биотитовые плаггиограниты (2,95 млрд лет [3], скв. 66-95, гл. 112–113 м, обр. 99-150) среднезернистые, лейкократовые. Текстура сланцеватая. Состоят из кварца, плаггиоклаза (альбита?) (80 %), биотита (20 %) и единичных зерен светло-зеленого амфибола. Плаггиоклаз содержит включения кварца, по трещинам спайности развиваются вторичные минералы.

По химическому составу порода соответствует низкощелочным гранитам калиево-нат-

Рис. 4. Распределение РЗЭ в кислых магматических породах Сорокинской структуры. Концентрация элементов нормирована на хондрит [10]

Fig. 4. Distribution of REE in acid igneous rocks of Soroky structure. Concentration of elements normalized to chondrite [10]



риевой серии [9]: (SiO_2 — 69,78 %, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 5,30$ %) (табл. 1). Это низкокальциевая (рис. 1), высокоглиноземистая порода ($al' = 1,79$). На мультиэлементной диаграмме вы-

деляются отрицательные аномалии Nb и Sr (рис. 3). Распределение РЗЭ в биотитовых плагиогранитах сильно дифференцированное — $(\text{La}/\text{Yb})_N = 21,79$ при $\text{Yb}_N = 5,65$; $(\text{La}/\text{Sm})_N =$

Таблица 1. Химический состав кислых магматических пород Сорокинской ЗС, %

Table 1. Chemical composition of acid magmatic rocks of Soroky GS, %

Компонент	1	2	3	4	5	6	7
SiO_2	73,54	73,60	69,78	74,46	74,40	75,20	63,05
TiO_2	0,18	0,14	0,42	0,16	0,08	0,08	0,52
Al_2O_3	10,83	10,18	13,04	14,08	14,86	14,07	16,07
Fe_2O_3	3,97	4,14	3,65	0,52	1,03	0,73	1,71
FeO	1,29	1,42	2,44	2,89	0,21	0,43	2,59
MnO	0,14	0,09	Сл.	0,03	0,02	Сл.	0,07
MgO	1,65	1,55	1,20	0,32	0,40	0,16	2,26
CaO	2,01	2,23	3,70	3,94	1,00	1,12	4,59
Na_2O	1,80	2,0	4,20	2,80	4,50	4,24	5,00
K_2O	3,04	3,22	1,10	0,12	2,66	3,08	2,56
$\text{S}_{\text{общ}}$	Сл.	Сл.	Сл.	—	Сл.	Сл.	0,06
P_2O_5	0,12	0,09	0,18	0,18	Сл.	Сл.	0,21
CO_2	—	—	—	—	0,17	0,10	0,49
H_2O^-	Сл.	0,18	0,14	0,14	0,18	0,04	0,20
П. п. п.	1,50	1,48	0,63	0,46	0,63	0,39	0,65
Сумма	100,07	100,32	100,48	100,10	100,14	99,64	100,03
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	4,84	5,22	5,30	2,92	7,16	7,32	7,56
$\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$	0,59	0,62	3,82	23,33	1,69	1,38	1,95
$\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	1,69	1,61	0,26	0,04	0,59	0,73	0,51
mg, %	23,88	21,80	16,46	8,58	24,39	12,12	34,45
al'	1,57	1,43	1,79	3,77	9,06	10,66	2,45
K_a (ат. кол.)	0,61	0,67	0,62	0,34	0,69	0,73	0,68

Примечание. 1, 2 — кварц-плагиоклазовый метапорфир, скв. 71-95 (1 — гл. 145,8—149,0 м, обр. 99-32; 2 — гл. 154,8—161,2 м, обр. 99-39); 3 — биотитовый плагиогранит, скв. 66-95, гл. 112,0—113,0 м, обр. 99-150; 4 — лейкократовый плагиогранит из будины, правый берег р. Берда, левый борт балки Собачья, обр. 5/81; 5, 6 — порфириовидный лейкогранит, левый борт балки Собачья (5 — обр. 5288, 6 — обр. 85-30); 7 — гранодиорит, правый берег р. Берда, севернее с. Осипенко, возле фермы им. К.Е. Ворошилова, обр. 5286. Анализы выполнены в химической лаборатории ИГМР им. Н.П. Семеновко НАН Украины.



Рис. 5. Будинированное тело плагиогранитов в тектонической зоне (левый отвершек в балке Собачья, 100 м выше устья)

Fig. 5. Budinized body of plagiogranites in the tectonic zone (Sobacha gully)

$= 7,06$; $(Yb/Gd)_N = 0,31$ (табл. 2, рис. 4). Они могли образоваться при частичном плавлении метаосадочных пород крутобалкинской свиты, находящиеся будинированное жильное тело порфировидных лейкократовых плагиогранитов. Отдельные будины достигают размера до $0,2 \times 0,3$ м (рис. 5) и прослеживаются по тектонической зоне северо-западного простирания, ориентированной параллельно сланцеватости пород. В этой же зоне наблюдаются будинированные кварцевые жилы, в то время как кварцевые жилы во вмещающих породах не деформированы. Ранее эти тектонические фрагменты рассматривались как гальки, слагающие пачку конгломератов [8].

В тектонической зоне мощностью до 2,0 м (в левом отвершке балки Собачья), пересекающей толщу метаосадочных пород крутобалкинской свиты, находится будинированное жильное тело порфировидных лейкократовых плагиогранитов. Отдельные будины достигают размера до $0,2 \times 0,3$ м (рис. 5) и прослеживаются по тектонической зоне северо-западного простирания, ориентированной параллельно сланцеватости пород. В этой же зоне наблюдаются будинированные кварцевые жилы, в то время как кварцевые жилы во вмещающих породах не деформированы. Ранее эти тектонические фрагменты рассматривались как гальки, слагающие пачку конгломератов [8].

Будинированные порфировидные лейкократовые плагиограниты (3000 млн лет, обр. 99/15, N $46^\circ 57' 16,8''$; E $036^\circ 49' 9,5''$ [3]) состоят из

плагиоклаза (65–75 %), кварца (20–30 %), биотита (5 %), единичных зерен циркона и апатита. Вкрапленники плагиоклаза имеют размер до $2,5 \times 3,5$ мм, часто содержат включения кварца и калиевого полевого шпата. Циркон по морфологии кристаллов, внутреннему строению и уран-свинцовым изотопным характеристикам идентичен циркону из кварц-плагиоклазовых метапорфиров (обр. 99-32) и отличается только более крупным размером кристаллов.

По химическому составу порода соответствует низкощелочным гранитам [9]: (SiO_2 — 74,46 %, $Na_2O + K_2O = 2,92$ %) (табл. 1). Она низкокалиевая (рис. 1), весьма высокоглиноземистая ($al' = 3,37$), по петрохимическим характеристикам близка к трондьемитам. Среди всех изученных гранитоидов Сорокинской структуры исследуемая порода (обр. 5/81) имеет самое низкое значение отношения K_2O/Na_2O (0,04) (диаграмма $Na_2O - K_2O$ (рис. 2)).

На мультиэлементной диаграмме выделяются отрицательная аномалия Nb и положительные аномалии Sr, Zr, Hf и Eu (рис. 3). Суммарное содержание РЗЭ составляет 63,71 ppm (табл. 2). Распределение их в породе сильно дифференцированное — $(La/Yb)_N = 22,74$ при $Yb_N = 2,82$; $(La/Sm)_N = 5,51$; $(Yb/Gd)_N = 0,24$, присутствует положительная аномалия европия ($Eu/Eu^* = 1,25$) (рис. 4). Подобный спектр распределения РЗЭ имеют трондьемиты.

В левом борту балки Собачья исследованы дайкообразные тела порфировидных лейкогранитов возрастом 2690 ± 30 млн лет [2] (обр. 5288, $85-30$, N $46^\circ 57' 13,9''$; E $036^\circ 49' 07''$). Структура их порфировидная (содержат порфиновые вкрапленники кварца и полевого шпата), текстура сланцеватая. Мелкозернистая основная масса состоит из кварца, полевого шпата (альбита, микроклина), бесцветной слюды (10 %) и амфибола (5 %). Некоторые кристаллы полевого шпата содержат вросстки калишпата.

По химическому составу порода соответствует лейкогранитам [9]: (SiO_2 — 74,40–75,20 %, $Na_2O + K_2O = 7,16–7,32$ %) (табл. 1) нормального петрохимического ряда калиево-натриевой серии. Они отличаются весьма высокой глиноземистостью ($al' = 9,06–10,66$), среднекалиевые (рис. 1). На диаграмме $Na_2O - K_2O$ (рис. 2) фигуративные точки их состава расположены возле точки состава гранодио-

Таблица 2. Содержание элементов в кислых магматических породах Сорокинской ЗС (по данным ICP MS)

Table 2. Contents of elements in the acid magmatic rocks of Soroky GS (according to ICP MS data)

Элемент	1/99-32	2/99-39	3/99-150	4/5/81	5/5288	6/5286
Rb	100,25	68,20	53,73	11,00	45,80	51,70
Sr	124,67	113,00	333,50	448,00	322,00	888,45
Ba	553,58	524,00	626,74	287,00	1600,00	1475,00
Nb	16,56	10,30	7,82	2,26	5,22	4,98
Y	24,33	18,80	9,87	4,67	6,94	6,93
Zr	175,15	116,00	149,85	108,00	73,00	70,01
Ga	15,75	14,50	16,78	14,50	—	18,27
Ge	—	0,99	—	1,04	—	He опр.
Pb	19,57	9,36	10,93	11,40	—	13,83
Th	16,09	12,40	5,41	5,80	2,36	6,75
U	4,96	4,61	1,32	0,79	1,29	0,72
Mo	—	1,85	—	1,32	—	—
V	35,97	14,60	67,98	14,70	27,30	88,10
Cr	14,15	49,50	26,77	22,10	21,10	9,09
Co	3,25	2,86	8,47	3,49	4,78	8,67
Ni	1,74	9,11	9,39	13,30	23,70	4,83
Cu	3,30	12,80	13,69	10,10	—	0,88
Zn	64,27	35,00	51,02	25,10	—	65,09
Sn	—	1,67	—	0,66	—	—
Sb	—	0,18	—	0,44	—	—
Cs	2,85	0,98	4,33	1,73	—	1,11
Hf	4,94	3,53	3,55	3,03	—	1,93
Ta	2,50	1,10	1,17	0,20	0,46	0,46
W	—	1,00	—	0,62	—	—
Tl	—	0,29	—	0,07	—	—
Bi	—	<0,10	—	<0,10	—	—
La	37,85	31,80	30,95	15,20	16,10	23,98
Ce	72,51	63,40	50,47	28,40	33,70	34,30
Pr	7,70	6,77	5,57	3,08	4,07	5,24
Nd	27,01	23,70	19,01	10,70	15,20	18,84
Sm	4,46	4,30	2,83	1,78	2,51	2,89
Eu	0,66	0,63	0,87	0,65	0,78	1,00
Gd	4,11	3,79	2,46	1,41	1,82	2,05
Tb	0,70	0,58	0,38	0,20	0,24	0,29
Dy	4,17	3,36	1,91	0,99	1,11	1,37
Ho	0,88	0,68	0,39	0,19	0,20	0,25
Er	2,72	2,08	1,05	0,48	0,59	0,73
Tm	0,40	0,30	0,15	0,08	0,08	0,12
Yb	2,62	1,97	0,96	0,48	0,49	0,73
Lu	0,44	0,33	0,19	0,07	0,07	0,11
ΣP3Э	166,30	143,69	117,19	63,71	76,96	91,90
(La/Yb) _N	9,76	11,58	21,79	22,74	23,56	22,22
(La/Sm) _N	5,48	4,77	7,06	5,51	4,14	5,36
(Yb/Gd) _N	0,77	0,63	0,31	0,24	0,33	0,43
Eu/Eu*	0,47	0,48	1,01	1,25	1,12	1,26
Zr/Y	7,20	6,17	15,18	23,13	10,52	10,10
Sr/Y	5,12	6,01	33,79	95,93	46,40	128,20

Примечание. Номера анализов 1—5 соответствуют табл. 1; 6 — гранодиорит, правый берег р. Берда, севернее с. Осипенко, возле фермы им. К.Е. Ворошилова, обр. 5286. Анализы выполнены в ЦЛ ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург, Россия).

ритов Осипенковского массива (обр. 5286) (рис. 2). На мультиэлементной диаграмме в лейкогранитах выделяются отрицательная аномалия Nb и положительные аномалии Ba и Y (рис. 3). Распределение РЗЭ в них сильно дифференцированное — $(La/Yb)_N = 23,56$ при $Yb_N = 2,88$; $(La/Sm)_N = 4,14$; $(Yb/Gd)_N = 0,33$ (табл. 2; рис. 4). Они могли образоваться при частичном плавлении метабазитов в нижнекоревом магматическом источнике в равновесии с реститом, который содержал гранат и роговую обманку.

Гранодиориты Осипенковского массива (правый берег р. Берда, севернее с. Осипенко, возле фермы им. К.Е. Ворошилова, обр. 5286) имеют порфирированную структуру (присутствуют порфиробласты кварца и полевого шпата). Текстура сланцеватая. Мелкозернистая основная масса состоит из кварца, полевого шпата (альбита, микроклина), бесцветной слюды (10 %) и амфибола (5 %). Некоторые кристаллы полевого шпата содержат вросстки калишпата. Возраст гранодиоритов 2855 ± 19 млн лет [2, 4].

По химическому составу порода соответствует гранодиоритам [9] ($SiO_2 = 63,05$ %, $Na_2O + K_2O = 7,56$ %) нормального петрохимического ряда калиево-натриевой серии. Порода весьма высокоглиноземистая ($al' = 2,45$) (табл. 1) и высококалиевая (рис. 1). На диаграмме $Na_2O - K_2O$ фигуративная точка их состава расположена возле точки состава лейкогранитов (обр. 5288) (рис. 2). На мультиэлементной диаграмме в гранодиоритах выделяются отрицательная аномалия Nb и положительные аномалии Ba, Sr и Eu (рис. 3). Распределение РЗЭ в них сильно дифференцированное — $(La/Yb)_N = 22,22$ при $Yb_N = 4,29$; $(La/Sm)_N = 5,36$; $(Yb/Gd)_N = 0,43$ (табл. 2; рис. 4). Характерна положительная аномалия европия ($Eu/Eu^* = 1,26$). Гранодиориты могли образоваться при частичном плавлении метабазитов в нижнекоревом маг-

матическом источнике в равновесии с реститом, который содержал гранат и роговую обманку.

Весьма показательна для геохимической характеристики изученных метаморфизованных кварц-плагиоклазовых порфиров и интрузивных разновозрастных гранитоидов в Сорокинской структуре величина отношения содержаний Zr/Y. Метаморфизованные кварц-плагиоклазовые порфиры имеют самое низкое значение этого отношения ($Zr/Y = 7,20$) (табл. 2). Плагиогранитоиды возрастом 3,0 млрд лет характеризуются самыми высокими значениями отношения Zr/Y (15,18—23,13), а гранодиориты Осипенковского массива и дайковые лейкократовые граниты имеют приблизительно одинаковые значения Zr/Y (10,10 и 10,51 соответственно).

Выводы. На основании полученных новых геохимических и геологических данных можно сделать следующие выводы. 1. Исходная магма кварц-плагиоклазовых порфиров Сорокинской ЗС образовалась в коревом магматическом источнике.

2. Изученные интрузивные архейские гранитоиды формировались в нижнекоревых магматических источниках.

3. Среди осадочно-вулканогенных пород Сорокинской ЗС выделяются жильные тела гранитоидов возрастом 3,0 и 2,7 млрд лет. Первые по геологическому положению и химическому составу подобны интрузиям плагиогранитоидов возрастом 3,0 млрд лет, расположенным в бортах Сорокинской ЗС, а вторые — гранодиоритам Осипенковского массива возрастом 2,85 млрд лет.

4. Согласно имеющимся геолого-структурным данным, наблюдаемые в тектонической зоне линзовидные тела плагиогранитов и кварца являются тектонически фрагментированными жилами плагиогранитов и оперяющих их кварцевых жил.

1. Артеменко Г.В., Бартницький Є.М., Жуков Г.В. та ін. Вік осипенківської світи (Приазовський масив) // Доп. АН УРСР. Сер. Б. — 1985. — № 5. — С. 3—6.
2. Артеменко Г.В., Жуков Г.В., Кльоц В.А. Ізотопний вік гранодіоритів району с. Осипенко (Західне Приазов'я) // Там само. — 1985. — № 3. — С. 6—7.
3. Артеменко Г.В., Татарінова Е.А., Попов Н.І. и др. Возрастная последовательность формирования Сорокинской зеленокаменной структуры // Геол. журн. — 2001. — № 3. — С. 78—84.
4. Бибикина Е.В., Лобач-Жученко С.Б., Артеменко Г.В. и др. Позднеархейские магматические комплексы Приазовского террейна Украинского щита: геологическое положение, изотопный возраст, источники вещества // Петрология. — 2008. — 16, № 3. — С. 227—247.
5. Бобров О.Б., Свіронов А.О., Гурський Д.С. та ін. Геологічна будова та золотоносність Сорокинської зеленокам'яної структури (Західне Приазов'я). — Дніпропетровськ: Арт-Прес; Техпечать, 2000. — 148 с.

6. Глевасский Е.Б., Босая Н.И., Полуновский Р.М. Гуляйпольская и осипенковская свиты // Стратиграфические разрезы докембрия Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1985. — С. 136—150.
7. Конди К. Архейские зеленокаменные пояса. — М. : Недра, 1981. — 159 с.
8. Лавриненко Л.Ф., Лунева О.П., Полуновский Р.М. Метаморфизованные обломочные породы в разрезе осипенковской свиты Приазовского кристаллического массива // Литология и осадочная геология докембрия : Тез. X Всесоюз. литол. совещ. — М., 1973. — С. 56—57.
9. Магматические горные породы. Т. 1. Классификация, номенклатура, петрография. Ч. 2. — М. : Наука, 1983. — С. 371—767.
10. Sun S.S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts : implications for mantle composition and processes // Magmatism in the Ocean Basins / Eds. A.D. Saunders, M.J. Norry. — 1989. — P. 313—345. — (Geol. Soc. Spec. Publ.; No 42).

Ин-т геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеновко НАН Украины, Киев

Поступила 21.12.2009

РЕЗЮМЕ. За результатами петрогеохімічних досліджень встановлено, що вихідна магма кислих вулканітів Сорокінської зеленокам'яної структури (ЗС) утворилась у коровому магматичному джерелі, а архейських гранітоїдів — у нижньокорових магматичних осередках. Серед метаосадових порід крутобалкинської світи виділено жильне тіло плагіогранітів, які за геохімічними особливостями подібні до плагіогранітоїдів віком 3,0 млрд рр., що складають масиви у бортах Сорокінської ЗС. Пізніші інтрузії лейкократових гранітів генетично пов'язані з гранодіоритами Осипенківського масиву.

SUMMARY. Soroky greenstone structure (GS) is located in the eastern part of Saltychansky anticlinorium near the border with Mangush synclinorium. The lower part of the section of this structure is composed of the rocks of komatiite-basalt series with layers of ferruginous quartzite and rocks of metaterrigenous Olginskaya suite that break hypabyssal bodies of quartz-plagioclase metaporphyres. U-Pb isotopic age of metamorphic quartz-plagioclase porphyres (metariodacites) was determined as 3160 ± 130 Ma. The upper part of the sedimentary-volcanic sequence is characterized by the presence of pyroclastic, lava, pyroclastic and lava formation of acid volcanic rocks, which correspond as to their composition to andesite-dacites, rhyolites and rhyodacites. The sedimentary-volcanic rocks of Soroki GS break minor intrusions of plagiogranitoids of Sura type 3000 Ma, which can be traced continuously along the sides of the structure, later Osipenko massiv aged 2855 ± 19 Ma and small granite bodies of 3000 and 2680 ± 30 Ma. Petrochemical acid metavolcanics (metamorphosed quartz porphyres) and granitoid intrusions in the Soroky GS have been studied to determine the question of their genetic relationships. On the basis of new geochemical and geological data, the following conclusions were made: 1) the primary magma of quartz-plagioclase porphyres of Soroky GS was formed in crustal magma source; 2) the studied intrusive Archaean granitoids were formed in the lower crust of magmatic sources; 3) sedimentary-volcanic rocks of Soroky GS cat of veins of granitoid ages 3.0 and 2.7 Ga. The first of the geological positions and chemical compositions is similar to the intrusions plagiogranitoids age 3.0 Ga at the boards of Soroky GS, and the second — with granodiorites of Osipenko massiv of 2.85 Ga; 4) the available geological and structural data suggest that the effects observed in the tectonic zone with located lenticular body of plagiogranites and quartz veins are tectonically fragmented plagiogranites and offshooting of quartz veins.

УДК 552.254

В.П. Янченко

ТЕКТОНОФАЦІАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА УЛЬТРАМЕТАМОРФІЧНИХ ПОРІД УМАНСЬКОГО БЛОКУ УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА

Викладено результати тектонофаціальних досліджень ультраметаморфічних порід у межах східного обрамлення Уманського блоку Українського щита. Розглянуто характер дислокаційних перетворень порід, їх структурно-текстурні особливості та механізми формування.

E-mail: Yanchen@ukr.net

Вступ. Ділянка досліджень розміщена на правому березі р. Гірський Тікич в с. Лашова (Черкаська обл). Тектонічно вона розташована у межах східної частини Уманського блоку на границі зчленування Росинсько-Тікицького, Інгульського мегаблоків Українського щита та Голованівської шовної зони. Таке складне тектонічне розміщення суттєво впливає на інтенсивність процесів в'язкорозломних порушень [2] у межах досліджуваного об'єкта та петрографічну контрастність вмісних порід.

Для вивчення вищезазначеного об'єкта використано тектонофаціальну методологію дослідження, що враховує *PT*-умови, реологічні властивості середовища та механізми дислокаційних перетворень порід, а також ступінь таких перетворень, визначену за спеціально розробленою десятибальною шкалою тектонофацій [3, 5].

Виклад матеріалу досліджень. У межах відслонення (150 м завдовжки та 3—8 м завширшки) на денну поверхню виходять ультраметаморфічні утворення уманського комплексу, ускладнені складчастістю та потужними січними жильними тілами гранітоїдного складу. На ділянці серед ультраметаморфічних порід (рис. 1) зафіксований один чіткий максимум, в межах якого порода стає найбільш деформованою, витягнутою в одному напрямку — VIII

тектонофація (ТФ). Ближче до периферії бал ТФ спадає до IV — з'являються неупорядковані складчасті утворення, підвищується кількість накладених січних гранітоїдних жил пізнішого утворення. Тобто зі зниженням ТФ у породі зростає хаотичність орієнтування мінералів і накладених вторинних структур.

Мінеральний склад порід представлений, %: плагіоклазом (40—50), кварцом (30—45), ромбічним піроксеном (0—20) та слюдою (0—5). Структура дрібно-середньозерниста гомео-гетеробластова, часто цементна, що характеризується присутністю у подрібненій кварц-польовошпатовій породі (цементі) реліктів великих нероздрібнених зерен польового шпату. Текстура ультраметаморфічних утворень сланцювата, лінзоподібна, плійчаста, рідше масивна [1, 4].

Проведений мікроструктурно-петрографічний аналіз показав, що порода є структурно неоднорідною. Така неоднорідність залежить від ТФ умов. Нижче наведений поетапний перехід мікрокристалів кварцу та польових шпатів від первинних, майже не деформованих, до складних форм і повної перекристалізації, полігонізації та розтягнення.

На початкових стадіях (II—IV ТФ) зерна кварцу за формою неправильні, $a : c$ в середньому становить 2 : 1. Хвилясте згасання ледь помітне, відсутні полігонізація та дроблення на периферії кристалів. Міжзерновий простір незначний (рис. 2).

© В.П. Янченко, 2010

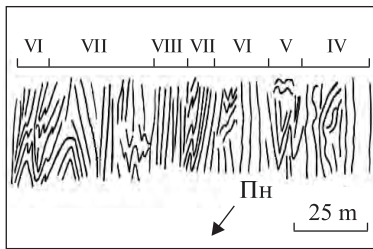


Рис. 1. План ділянки дослідження
Fig. 1. Plan of the region under study

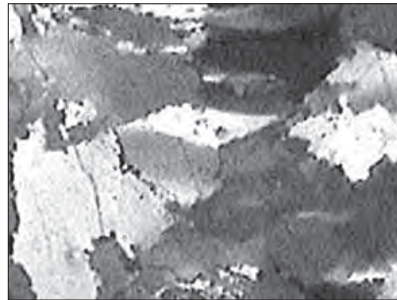


Рис. 2. Недеформований кварц
Fig. 2. Undeformed quartz

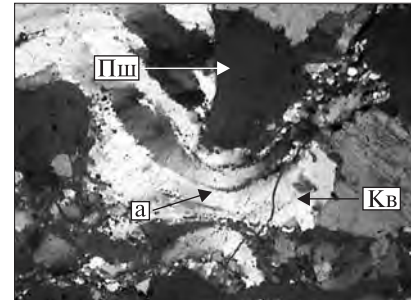


Рис. 3. Утворення складок по кварцу
Fig. 3. Formation of pleat on quartz



Рис. 4. Деформація зерна кварцу
Fig. 4. Deformation of quartz grain

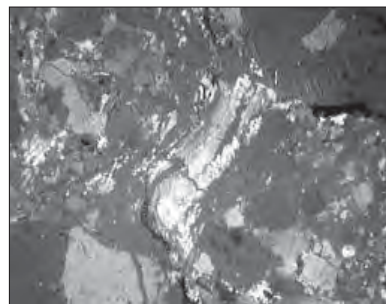


Рис. 5. Розпад складчастого кварцу на частини
Fig. 5. Disintegration of pleated quartz asunder

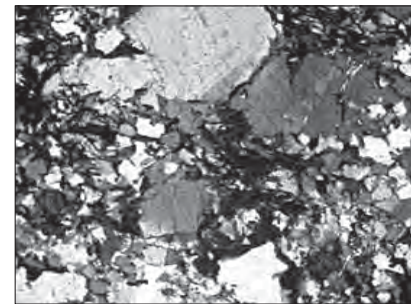


Рис. 6. Повна руйнація зерна
Fig. 6. Full destruction of grains

За умови підвищення ТФ до V—VI (друга стадія) на мікрорівні у породі спостерігаються певні перетворення: кварц набуває складчастої форми, огинаючи крупніші округлі зерна польового шпату (ПШ) (рис. 3). Для нього також є характерним інтенсивний прояв хвилястого згасання, що зумовлено поділом цілісного зерна на мікросфари. Хоча у паралельних ніколях таке зерно має вигляд цілого, без помітних слідів руйнації. Контакти цих шарів тонкі, дугоподібні зі слідами грануляції та перекристалізації кварцу. Саме за цими зонами відбувалась трансформація зерен, тобто складкоутворення (рис. 3, позн. а). Необхідно підкреслити, що кварц зазнає найбільших перетворень у міжзернових зонах ПШ, а найменших — де зменшується їх кількість. Це пояснюється порівняно більшими розмірами (до 2 мм), напівкруглою формою та вищою міцністю зерен ПШ. Вони наче плавають у менш в'язкій кварц-слюдяній масі, обертаючись навколо власної осі.

На цьому ж етапі інколи спостерігаємо картину руйнування зерен кварцу на блочки, наявність сідловидних заглиблень, заповнених дрібнішим уламковим матеріалом (рис. 4,

позн. 1) та "хвостів розтягу", що супроводжується грануляцією, дробленням або ж навіть перекристалізацією (рис. 4, позн. 2), яка в шліфах характеризується округлістю форми, малими розмірами і жовтим забарвленням кристалів кварцу.

Таким чином, в межах V—VI ТФ порода зазнає суттєвих перетворень, але без втрати суцільності її складових, а описані структури розтягу, мікроскладчастість, руйнація крайових зон мінералів вказують на напрямок руху та відносну інтенсивність деформації.

У VI—VII ТФ (третья стадія) спостерігається інтенсивна полігонізація, блокування, перекристалізація, дроблення чи навіть перетирання кварц-біотитової маси, але в межах раніше сформованої мікроскладчастості (рис. 5), тобто зовнішні границі раніше сформованої складки ще помітні.

Завершальна стадія (VIII ТФ) характеризується повним руйнуванням первинних мінералів: відстань між великими зернами збільшується, а їхній розмір пропорційно зменшується; підвищується кількість дрібних уламків. Зрештою, весь описаний ланцюг перетворень призводить до стану найменшого тиску на по-

роду (стану рівноваги), що проявляється у більш-менш однаковій формі, розмірі та впорядкованому розташуванні зерен (рис. 6).

Висновки. Механізми дислокаційних перетворень кристалічних гірських порід на мікrorівні дуже подібні до тих, що ми можемо спостерігати і на макrorівні: вигин, складкоутворення, дроблення, розтягнення, утворення хвостів тощо. При цьому відмічено таку закономірність: зі збільшенням балу тектонофації чіткішими та інтенсивнішими стають перетворення індивідів кристалів.

Ці зміни зумовлені "прагненням" породи набутти стану рівноваги шляхом розвантаження зовнішнього тиску, що діє на зерна мінералів. Так, мінерали з вищою межею міцності будуть зазнавати менших перетворень (у даному випадку ПШ), а мінерали з меншою межею

міцності — більших, особливо це стосується слюди та кварцу, що одними з перших починають реагувати на стрес.

У результаті деформації перебудова "міцних" ПШ відбувається за власними механізмами: дроблення периферійних частин, згладжування гострих кутів зерен унаслідок обертальних рухів або ж розпад на уламки без суттєвої пластичної (розтяг, вигин) компоненти. Отже, характер прояву дислокаційних перетворень порід залежить не лише від температури, тиску, інтенсивності, швидкості деформації, а й від мінерального складу та розмірів агрегатів мінералів.

Щиро дякую доктору геолого-мінералогічних наук, професору О.І. Лукієнку за організацію польових робіт та консультації з питань тектонофаціальної методології дослідження, застосованої до об'єкта вивчення.

1. Кочурова Р.Н. Основы практической петрографии. — Л. : Ленингр. ун-т, 1977. — 165 с.
2. Лукієнко О.І. Структурна геологія з основами структурно-парагенетичного аналізу : Підр. — К. : Поліграф. центр "Київ. ун-т", 2002. — 366 с.
3. Лукієнко О.І., Кравченко Д.В., Сухорада А.В. Дислокаційна тектоніка та тектонофації докембрію Українського щита. — К. : Київ. ун-т, 2008. — 279 с.
4. Павлов Г.Г., Моляко В.Г. Петрографія метаморфічних порід. — К. : Київ. ун-т, 2003. — 119 с.
5. Паталаха Е.И., Лукиенко А.И., Дербенев В.А. Тектонофации мезозоны. — Алма-Ата : Наука, 1987. — 184 с.

Ин-т геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Надійшла 1.10.2009

РЕЗЮМЕ. Изложены результаты тектонофациальных исследований ультраметаморфических пород восточной периферии Уманского блока Украинского щита. Рассмотрен характер дислокационных изменений пород, их структурно-текстурные особенности и механизмы формирования.

SUMMARY. The article presents the results of tectonofacial investigations of ultrametamorphic rocks of the east part of Umanskiy block in the Ukrainian Shield. The character of these rocks dislocation is adduced. Their structure-textural characteristics, and formation mechanisms are analyzed.

УДК 504.5 : 546.4 : (631.4 + 911.5)

І.В. Кураєва, А.І. Самчук, Л.Ю. Сорокіна, О.Г. Голубцов, Ю.Ю. Войтюк**РОЗПОДІЛ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ҐРУНТАХ ПІВДЕННОПОЛІСЬКИХ
ЛАНДШАФТІВ КИЄВА ТА ПРИМІСЬКОЇ ЗОНИ**

Наведено результати дослідження вмісту забруднювальних речовин у ґрунтах ландшафтів, урбанізованих та таких, де збережені основні природні властивості. Стійкість ландшафтів розглядається як їхня здатність до самоочищення, збереження і відновлення умов екорівноваги в результаті перебігу природних процесів. Як показник стійкості ландшафтів до техногенного впливу розглянуто геохімічні параметри ґрунтів — сорбційну ємність ґрунтового поглинального комплексу, значення рН, буферність. Проаналізовано геохімічні характеристики, зокрема значення коефіцієнта буферності ґрунтів і рівні забруднення південнополіських ландшафтів у межах м. Київ та його приміської зони. З використанням методів ландшафтних досліджень, аналітичних та картографічних методів отримано та проаналізовано дані щодо валового вмісту та вмісту рухомих форм хімічних елементів (Ni, Co, Zn, V, Pb, Cr, Cu). Встановлено залежності стійкості ландшафтів до техногенних забруднень від рівня збереження природних геохімічних параметрів ґрунтів, ступеня їхньої антропогенної перетвореності та рівня надходження речовин-забруднювачів (важких металів).

E-mail: sorokina_geo@ukr.net

Вступ. Забруднення навколишнього природного середовища розуміють як надходження або утворення в ньому нових, не властивих йому фізичних, хімічних, біотичних, інформаційних агентів, що спричиняють зміни складу і властивостей компонентів природи, коли рівень таких змін може негативно впливати на умови життя людини (Н.Ф. Реймерс, 1990). Залежно від рівня та характеру забруднення, значною мірою від ландшафтних умов території, відбувається їх вторинний перерозподіл у довкіллі. Міграція забруднювачів відбувається за тими самими законами, що міграція природних речовин, відміна полягає лише у походженні та хімічному складі [4]. Поєднання природних властивостей ландшафтів, характеру їх господарського використання, рівня перетворення складають передумови міграційних процесів. Важливою характеристикою ландшафтів, що визначає їхню реакцію на техногенний вплив, зокрема на забруднення, є стійкість. Визначення стійкості ландшафтів, сформульовані в роботах О.Д. Арманда, М.А. Глазовської,

М.Д. Гродзинського, Н.П. Солнцевої та інших дослідників, полягають у розумінні її як здатності до самовідновлення, самоочищення, інших властивостей, що свідчать про можливість зберігати або відтворювати природну структуру після збурень, задовольняти певним умовам існування біотичних видів тощо.

Очевидно, що універсальний показник стійкості ландшафтів відсутній. Тому доцільно визначати стійкість по відношенню до конкретних видів навантаження на ландшафти. Розглядаючи проблеми реакції природного середовища на техногенний вплив, М.А. Глазовська звертає увагу на неоднозначну, іноді протилежну роль окремих компонентів, процесів, властивостей ландшафту в формуванні його станів, стійких до певних навантажень [5]. У здатності ландшафтів до самоочищення, яка оцінюється за інтенсивністю процесів розкладу, детоксикації, утилізації, зокрема закріплення забруднювачів на ландшафтно-геохімічних бар'єрах, винесення та розсіювання, проявляється їхня стійкість до хімічного забруднення [14]. Під автореабілітаційними процесами розуміють повернення ландшафтів у стан рівноваги, відновлення функціональних властивос-

© І.В. Кураєва, А.І. Самчук, Л.Ю. Сорокіна,
О.Г. Голубцов, Ю.Ю. Войтюк, 2010

тей, зруйнованих внаслідок техногенного втручання [1]; дослідження таких процесів тісно пов'язані з обґрунтуванням механізмів повернення до господарського використання радіоактивно забруднених територій. Стійкість природного середовища до техногенного впливу може бути визначена як його здатність зберігати і відновлювати умови екологічної рівноваги в результаті перебігу природних процесів [3]. Серед складових ландшафту, властивості яких відіграють найважливішу роль у формуванні умов перебігу цих процесів, — літологічна основа, ґрунтовий та рослинний покрив, умови зволоження та інші. Вивчення ландшафтних комплексів як цілісних утворень, спряжений аналіз його компонентів та елементів дають можливість оцінити та прогнозувати поведінку в них техногенних забруднювачів. Ґрунтовий покрив ландшафтів, який, в свою чергу, є складним природним комплексом, має властивості депонувати забруднювачі і тому поставлений у центр уваги під час аналізу стійкості ландшафтів до техногенних забруднень [6, 11, 14].

Стійкість ґрунтів дослідники визначають як "здатність тривалий час зберігати свій стан (склад, властивості, структуру тощо) в умовах відносно незначної зміни чи коливання чинників ґрунтоутворення, а також відновлювати основні кількісні та якісні характеристики свого вихідного стану після його порушення" (Екологічна енциклопедія, 2008). Щодо оцінювання стійкості ґрунтів в умовах техногенних навантажень, визначальними є їхні характеристики, що впливають на міграцію та акумуляцію токсичних елементів: сорбційна ємність ґрунтово-поглинального комплексу (ГПК), значення рН, фільтраційна здатність, буферність ґрунтів. Буферність — одна з інтегральних характеристик ґрунту, яка відображає його здатність протистояти зміні своїх властивостей і складу під дією хімічних речовин природного і антропогенного характеру [3].

Параметри ґрунтів, що визначають їхні буферні властивості, у процесі оцінювання дають можливість виявити закономірні реакції ландшафтів на забруднення, дослідити механізми збереження природної структури та встановити рівень стійкості ландшафтних комплексів до техногенних забруднювачів.

Метою дослідження є визначення рівнів забруднення досліджуваних ландшафтів важкими металами; встановлення залежностей між

геохімічними показниками ландшафтів та їхньою стійкістю до техногенних навантажень.

Об'єктом дослідження є південнополіські ландшафти, що зазнають техногенного навантаження різної інтенсивності. Для аналізування було обрано кілька ключових ділянок у межах приміської зони м. Київ, у її поліській частині. Інша група досліджуваних об'єктів — урбанізовані території навколо великих промислових підприємств у північній та північно-західній частині м. Київ, яка також розташована у Поліссі. Ландшафтні комплекси досліджуваних ділянок, що розташовані у 40—50 км на північ від Києва, зазнають більш вагомого техногенного впливу від місцевих промислових підприємств порівняно з впливом великого міста. Ландшафтне оточення підприємств — потенційних джерел забруднення має тут достатній рівень збереження природних властивостей, що дає підстави очікувати на певний рівень їхньої стійкості до забруднень. Такий вибір модельних полігонів дає можливість проаналізувати та виявити залежності між геохімічними характеристиками південнополіських ландшафтів та їхньою стійкістю за умов антропогенного навантаження різної інтенсивності.

Методи дослідження. Під час дослідження застосовано методи ландшафтних досліджень, аналітичні, картографічні. Методи польових досліджень є основою для вивчення ландшафтно-структури території, ландшафтних передумов перерозподілу забруднювачів. Вони полягають у вивченні ландшафтних комплексів на обраних типових точках опису, які характеризуються за такими основними позиціями (В.К. Жучкова, Е.М. Раковська, 2004): місцеположення (географічні координати ми визначали за *GPS*); положення у рельєфі (мезоформа рельєфу, елемент мезоформи, мікрорельєф), глибина залягання першого водоносного горизонту; сучасні природні процеси, рослинний покрив, ґрунтовий профіль, на основі структури якого визначається ґрунтова відміна.

Під час дослідження ландшафтно-структури території фіксуються найдетальніші характеристики компонентів ландшафту, що можуть бути спостережені. Це стає основою для подальшого аналізу ландшафтних комплексів, визначення наявних їх типів, з'ясування перебігу міграційних процесів. Тому в характеристиці ландшафтів досліджуваних ключових ді-

лянок наведено детальні описи точок польових ландшафтних спостережень.

Принцип вибору ключових ділянок полягав, перш за все, у врахуванні розташування промислових підприємств-забруднювачів у ідентичних ландшафтних умовах, що дає можливість робити певні порівняння та узагальнення щодо стійкості ландшафтів до техногенних навантажень залежно від фізико-хімічних властивостей характерних ґрунтів та від ступеня антропогенізації ландшафтів. Важливою також є інформація про характер сучасної діяльності підприємств-забруднювачів і орієнтовні обсяги забруднення. У процесі дослідження забруднення урбанізованих територій для отримання необхідних аналітичних даних суттєвим чинником іноді стає наявність у межах зон впливу промислових об'єктів ділянок відкритого ґрунту, придатних для опробування.

Основним результатом таких досліджень є карта, на якій відображено ландшафтну структуру території, що вивчається. У межах пропонованого дослідження використано ландшафтну карту Київської обл., укладену в Інституті географії НАН України [7, 13]. Картографічний метод також використано для просторової інтерпретації отриманих даних щодо рівнів забруднення досліджуваних ландшафтів (у вигляді нанесених на карту діаграм, що ілюструють вміст основних забруднювачів у співставленні з фоновими показниками та показниками гранично допустимих концентрацій (ГДК).

Для аналізу сучасних показників забруднення ландшафтів відбирали зразки ґрунту навколо промислових підприємств та контрольні зразки на відстані в 1,0–1,5 км від них. Зразки відібрано у фонових ландшафтних урочищах і супроводжено повним описом ландшафтних умов точок спостереження (пробовідбору) відповідно до методики польових ландшафтних досліджень. Варто зазначити важливість топографічної прив'язки та комплексної ландшафтної інформації про точки відбору зразків (їхньої паспортизації) для коректної геопросторової інтерпретації отриманих аналітичних даних [8].

Для визначення валового вмісту *i* рухомої частки хімічних елементів (Ni, Co, Zn, V, Pb, Cr, Cu) відібрано зразки ґрунту із верхнього (гумусного) шару з глибини 2–5 см у фонових ландшафтних комплексах методом конверту —

зразки із 5 точок, розміщених на відстані 20–25 м одна від одної, змішувались в один. Підготовку проб ґрунту до аналізу проведено згідно з ГОСТ 17.4.4.02-84. Визначення мікроелементного складу зразків ґрунтів виконано за методом спектрального аналізу на спектрографі СТЭ-1.

Визначення мобільних форм хімічних елементів здійснювали за наступною методикою: 10 мг сухого ґрунту, пропущеного через сито з отворами діаметром 1 мм, поміщали в конічну колбу ємністю 250 мл і доливали 100 мл екстрагента — 0,1 М HCl. Потім колбу збовтували на електромеханічному вібраторі протягом 8 год; через 24 год відфільтровували розчин через "синій" фільтр [19]. Вміст мобільних форм металів у фільтраті визначали за допомогою атомно-абсорбційного методу.

Для визначення ступеня забрудненості досліджуваної території використано ряд показників [16], розрахованих для кожного хімічного елемента. Відношення вмісту хімічних елементів у точках відбору зразків до фонових значень визначено за формулою:

$$K_{ci} = C_{bi} / C_{\phi i},$$

де K_{ci} — коефіцієнт концентрації *i*-хімічного елемента; C_{bi} — валовий вміст *i*-хімічного елемента; $C_{\phi i}$ — показник фонового вмісту цього хімічного елемента у ґрунті.

Також оцінено ступінь забруднення ландшафтів за показниками ГДК хімічних елементів як за їх валовим вмістом, так і за часткою рухомих форм.

Коефіцієнти небезпеки валового вмісту хімічних елементів у ґрунтах фонових ландшафтних комплексів розраховано за формулою:

$$K_o = C_{bi} / \text{ГДК}_{\text{вали}},$$

де K_o — коефіцієнт перевищення ГДК *i*-хімічного елемента; C_{bi} — валовий вміст *i*-хімічного елемента; $\text{ГДК}_{\text{вали}}$ — показник ГДК валового вмісту цього хімічного елемента у ґрунті згідно з нормативними положеннями.

За аналогом із коефіцієнтом небезпеки K_o розраховані коефіцієнти, що характеризують перевищення ГДК вмісту рухомих форм (K_{op}) хімічних елементів у ґрунтах:

$$K_{op} = C_{\text{рухи}} / \text{ГДК}_{\text{рухи}},$$

де K_{op} — коефіцієнт небезпеки — перевищення ГДК *i*-хімічного елемента, $C_{\text{рухи}}$ — вміст рухомих форм *i*-хімічного елемента; $\text{ГДК}_{\text{рухи}}$ —

показник ГДК вмісту рухомих форм цього хімічного елемента у ґрунті згідно нормативного положення.

Для розрахунку вказаних коефіцієнтів для досліджуваних ландшафтів використано показники фонового вмісту хімічних елементів у ґрунтах (Ni, Co, V, Cr [3], Zn, Cu, Pb, [3, 15, 18]; гранично і орієнтовно допустимої концентрації забруднювачів за валовим вмістом (Cu, Ni, Zn, Pb [14], Co, Cr [17, 18], V [9]) та ГДК забруднювачів у рухомій формі (Cu, Ni, Zn, Co, Cr [9, 10], Pb [10], дані щодо ГДК рухомих форм ванадію у проаналізованих нами літературних та нормативних джерелах відсутні. Зазначимо, що показники ГДК хімічних елементів не є чітко регламентованими чинним законодавством України. Вказані значення слід вважати орієнтовними, оскільки у використаних джерелах не враховані ландшафтно-геохімічні особливості різних фізико-географічних областей України. Більш прийнятними є значення ГДК, наведені у [17] із характеристикою гранулометричного складу і рН ґрунтів.

Визначення *коефіцієнта буферності* здійснено за методикою, що опрацьована А.І. Самчуком із співавторами [19]. Вона оснований на результатах експериментальних робіт із вивчення фізико-хімічних властивостей основних зональних типів ґрунтів України, а також антропогенно перетворених ґрунтів. Коефіцієнт буферності (K_6) розраховано як величину, прямо пропорційну сорбційній ємності (СЄ) ГПК та обернено пропорційну зміні рН (ΔpH) у системі ґрунт — розчин:

$$K_6 = C\bar{E} / \Delta pH.$$

Встановлено, що, як правило, чим більшим є вміст гумусових кислот у ґрунті, тим вища сорбційна ємність ГПК і більші значення коефіцієнта буферності — чорноземи, лучні глинисті, а також торфові ґрунти характеризуються більш високими буферними властивостями, ніж дерново-підзолисті піщані. Для техногенно забруднених ґрунтів відмічено найнижчі показники сорбційної ємності ГПК (та, відповідно, низькі значення K_6) у порівнянні з аналогічними ґрунтами природних ландшафтів. Авторами згаданої роботи розраховано коефіцієнти буферності ґрунтів природних і техногенних ландшафтів. Значення цих безрозмірних показників змінюється від 87,7 (чорнозем сильногумусований) до 2,3 (дерново-підзолистий суглинистий); для різновидів

дерново-підзолистих ґрунтів величину K_6 визначено в інтервалі 2,3—12,7; для техногенних ґрунтів — 3,2—4,5 [19, с. 49].

Виклад основного матеріалу дослідження. *Ландшафтна структура території дослідження*, за даними [13], характеризується поширенням моренно-водно-льодовикових з лощинно-балковим розчленуванням та водно-льодовикових межирічних рівнин на палеоген-неогеновій основі. Ґрунтовий покрив представлений дерново-слабо- та середньо-підзолистими піщаними та пилювато-піщаними ґрунтами, у природному стані — під хвойно-широколистяними та хвойними лісами. На сьогодні територія значною мірою розорана. Відмінною за літологією порід, що є основою ландшафту, і, відповідно, за його структурою є територія Вишгородського "лесового острова", складеного лесовидними карбонатними суглинками потужністю 8—10 м, що залягають на полтавських та харківських пісках та київських мергелях. Тут на лесовидних суглинках розвиваються чорноземи опідзолені, у минулому — під свіжими судібровами, у теперішній час — під садами, городами, забудовою. Поблизу м. Вишгород трапляються також фрагменти межиріч із ясно-сірими легкосуглинковими ґрунтами, сформованими на моренних суглинках (рис. 1).

Підприємства, вплив яких на ландшафти оцінювали: машинобудівний завод у північно-західній частині м. Вишгород, підприємство з переробки вторинної сировини на південно-східній околиці с.м.т. Димер, сміттєзвалище на північній околиці с.м.т. Димер (поруч із територією Димерського комплексного географічного стаціонару Інституту географії НАН України), комплекс з виробництва м'яса бройлерів у с. Гаврилівка Вишгородського р-ну.

Серед речовин-забруднювачів, що потрапляють у навколишнє природне середовище внаслідок роботи таких підприємств, суттєвою є роль важких металів. Так, для машинобудівного підприємства, де є гальванічні цехи, у викидах слід очікувати присутності Cd, Cu, Cr, Pb, Ni, Zn [4]. Сміттєпереробка як один з екобезпечних видів техногенної діяльності супроводжується потраплянням у навколишнє середовище великої кількості небезпечних речовин, у тому числі й важких металів, але конкретний склад забруднювачів встановлюється експериментально для кожного конкретного об'єкта. Щодо птахофабрики, основними за-

Рис. 1. Приміська зона Києва (фрагмент). Ландшафтна структура [7, 13] та розташування дослідницьких полігонів.

Ландшафтні комплекси: *Водно-льодовикові рівнини на палеогеновій основі:* 1 — вирівняні і хвилясті, складені пилюватими пісками, з дерново-підзолистими ґрунтами під дубово-сосновими зеленомоховими лісами; 2 — плоскі, складені пилюватими пісками, з дерново-підзолистими глеевими ґрунтами, під сосновими з домішкою дуба чорничними довгомоховими лісами. *Моренно-водно-льодовикові рівнини на палеоген-неогеновій основі:* 3 — хвилясті, складені потужними пилюватими пісками, що підстелені валунними суглинками, з дерново-підзолистими ґрунтами, під сосново-широколистяними лісами; 4 — вирівняні і хвилясті, складені пилюватими пісками, що підстелені валунними суглинками, з дерново-підзолистими ґрунтами, під дубово-грабовими лісами; 5 — вирівняні, складені пісками, що підстелені валунними суглинками і пістрявими глинами, з дерново-підзолистими ґрунтами, під дубово-сосновими різнотравно-зеленомоховими лісами; 6 — вирівняні, складені опішаними суглинками, із ясно-сірими лісовими ґрунтами, у минулому під сосново-дубовими лісами, переважно розорані. *Рівнини, складені лесоподібними суглинками, на палеоген-неогеновій основі:* 7 — вирівняні, складені лесовидними суглинками, з чорноземами опідзоленими, у минулому під дубово-грабовими лісами, переважно розорані. *Надзавплавні тераси:* 8 — бугристі і вирівняні, складені пісками, з дерново-підзолистими ґрунтами, під сосновими біло- і зеленомоховими лісами; 9 — вирівняні, складені пилюватими пісками із прошарками оглинених пісків і суглинків, з дерново-підзолистими ґрунтами, під дубово-сосновими різнотравно-орляковими лісами; 10 — плоскі, відносно знижені, з торфово-болотними ґрунтами, під вологотравно-болотнотравними чорновільшняками, частково осушені і розорані. *Річкові заплави:* 11 — високі, хвилясті і гривисті, складені пісками і суглинками, з алювіальними дерновими, подекуди опідзоленими ґрунтами, під різнотравно-злаковими луками на гривах та з алювіальними дерновими глеевими ґрунтами під вологотравно-крупнозлаковими луками у міжгривних зниженнях; 12 — знижені, складені низинними торфами, з болотними ґрунтами під болотнотравними чорновільшняками та вербняками. *Долинно-балкова мережа:* 13 — балки коритоподібні; 14 — балки і долини струмків складного профілю з зсувними схилами і береговими ярами

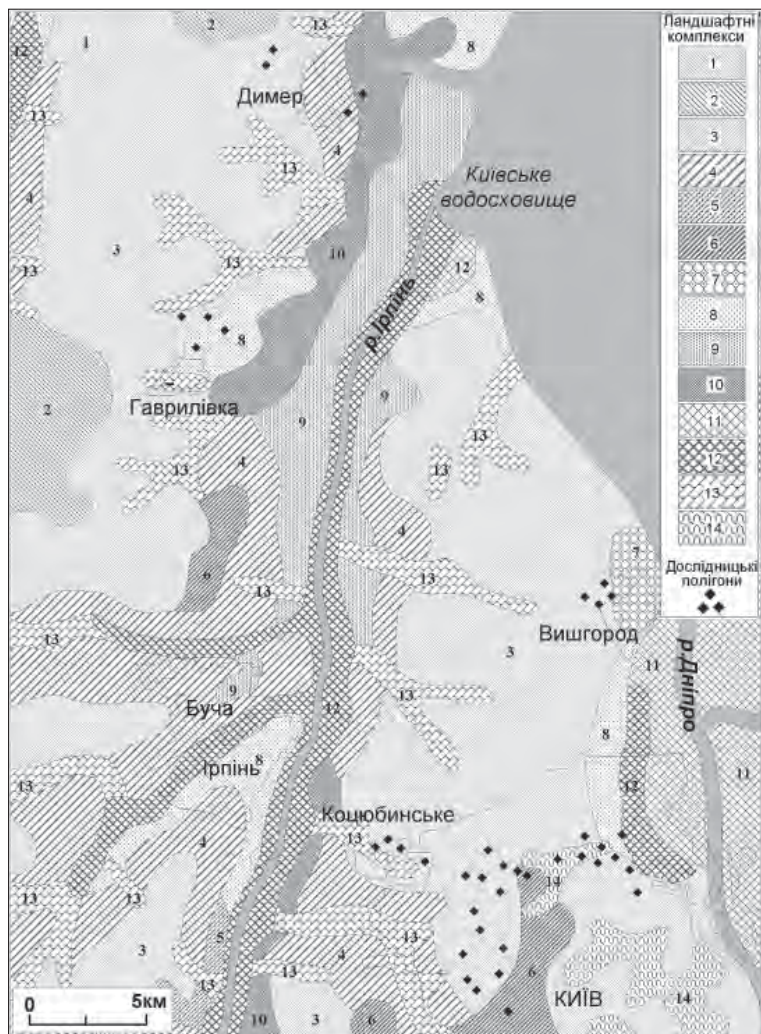


Fig. 1. Kyiv suburban zone (fragment). Landscape structure [7, 13] and testing areas. Landscapes: Fluvioglacial plains on palaeogenic base: 1 — flat and ripply plains composed by dusty sand, with soddy-podzolic soil, covered by oak-pine forests; 2 — flat plains composed by dusty sand, with soddy-podzolic gleic soil, covered by the pine-oak whortleberry forests. Moraine-fluvioglacial plains on paleogen-neogenic base: 3 — ripply plains composed by thick dusty sand, bedded by boulder loam, with soddy-podzolic soil covered by pine-oak forests; 4 — flat and ripply plains, composed by dusty sand bedded by boulder loam, with soddy-podzolic soil covered by oak hornbeam forests; 5 — flat plains composed by sand bedded by boulder loam and derivatives of neogenic bunter clays, with soddy-podzolic soil covered by oak-pine forests; 6 — flat plains composed by sandy loam with light grey forest soil covered by pine-oak forests in the past, mainly it is ploughed. Plains composed by loess-type loam, on paleogen-neogenic base: 7 — flat plains composed by loess-type loam soil with podzolized chernozem soil, covered by oak-hornbeam forests in the past, mainly it is ploughed. River terraces: 8 — hilly and smoothed terraces composed by sand, with soddy-podzolic soil, covered by dry pine forests; 9 — smoothed terraces composed by dusty sand with interlayers of loamy sand and loam, with soddy-podzolic soil, covered by oak-pine forb-grassy forests; 10 — rear lowered flat terraces, composed by eutrophic peat, with peat bog soil, covered by alder forests and sedge reedous bog coenoses, partially drained and ploughed. Flood plains: 11 — high ripply and segment-crest flood plains, composed by alluvial sand and loam, with alluvial sod and soddy-podzolic soil, covered by forb-grassy meadows — on the crests; with alluvial sod gleic soil, covered by forb-sedge-hygrophytous meadows — in the depressions; 12 — lowered flat flood plains, composed by eutrophic peat, with alluvial peat bog soils, covered by bog alder forests and willow branches. Erosion network: 13 — balkas (ravines) with steep slopes and flat bottoms; 14 — balkas (ravines) and valleys of small streams of compound profile (with landslide slopes and riverside ravines)

Fig. 1. Kyiv suburban zone (fragment). Landscape structure [7, 13] and testing areas. Landscapes: Fluvioglacial plains on palaeogenic base: 1 — flat and ripply plains composed by dusty sand, with soddy-podzolic soil, covered by oak-pine forests; 2 — flat plains composed by dusty sand, with soddy-podzolic gleic soil, covered by the pine-oak whortleberry forests. Moraine-fluvioglacial plains on paleogen-neogenic base: 3 — ripply plains composed by thick dusty sand, bedded by boulder loam, with soddy-podzolic soil covered by pine-oak forests; 4 — flat and ripply plains, composed by dusty sand bedded by boulder loam, with soddy-podzolic soil covered by oak hornbeam forests; 5 — flat plains composed by sand bedded by boulder loam and derivatives of neogenic bunter clays, with soddy-podzolic soil covered by oak-pine forests; 6 — flat plains composed by sandy loam with light grey forest soil covered by pine-oak forests in the past, mainly it is ploughed. Plains composed by loess-type loam, on paleogen-neogenic base: 7 — flat plains composed by loess-type loam soil with podzolized chernozem soil, covered by oak-hornbeam forests in the past, mainly it is ploughed. River terraces: 8 — hilly and smoothed terraces composed by sand, with soddy-podzolic soil, covered by dry pine forests; 9 — smoothed terraces composed by dusty sand with interlayers of loamy sand and loam, with soddy-podzolic soil, covered by oak-pine forb-grassy forests; 10 — rear lowered flat terraces, composed by eutrophic peat, with peat bog soil, covered by alder forests and sedge reedous bog coenoses, partially drained and ploughed. Flood plains: 11 — high ripply and segment-crest flood plains, composed by alluvial sand and loam, with alluvial sod and soddy-podzolic soil, covered by forb-grassy meadows — on the crests; with alluvial sod gleic soil, covered by forb-sedge-hygrophytous meadows — in the depressions; 12 — lowered flat flood plains, composed by eutrophic peat, with alluvial peat bog soils, covered by bog alder forests and willow branches. Erosion network: 13 — balkas (ravines) with steep slopes and flat bottoms; 14 — balkas (ravines) and valleys of small streams of compound profile (with landslide slopes and riverside ravines)

бруднювачами від її функціонування є органічні сполуки, нітрати. За даними Національної доповіді про стан навколишнього природного середовища за 2006 р., стічні води ВАТ "Комплекс Агротарс" (с. Гаврилівка Вишгородського р-ну), що скидаються до притоки р. Кізки, є недостатньо очищеними, мають значні перевищення встановлених ГДК за показниками: завислих речовин — у 2–3 рази, азоту амонійного — у 5–15, нітритів — у 5–9, нітратів — у 6–85, фосфатів — у 242–482, показників ХСК і БСК — у 2 та 1,5 рази відповідно. Порушення підприємством встановлених на скиди стічних вод нормативів украї негативно вплинуло на стан нижньої течії та гирлової частини р. Ірпінь, де також відмічено високий вміст органічних речовин. Певна кількість важких металів також може бути наявна у відходах птахофабрики [12] і це підприємство обрано як характерне для приміської зони Києва.

Результати аналізу вмісту основних хімічних елементів у ґрунтах досліджуваних ландшафтних комплексів на модельних полігонах приміської зони наведено у табл. 1. Отримані дані свідчать, що показники валового вмісту досліджуваних елементів знаходяться у межах їхніх фонових значень для відповідних типів ґрунтів. У окремих випадках дещо більшим за значення фонових величин є вміст ванадію та міді, але всі вони — у межах встановлених рівнів ГДК.

Для околиць м. Вишгород фоновими є урочища межирічної рівнини, хвилястої, що складена моренними суглинками з ясно-сірими легкосуглинковими ґрунтами. Закладені поблизу машинобудівного заводу і на відстані 1 км від нього точки комплексного спостереження можуть бути представлені одним із типових описів на модельному полігоні № 1, розташованому у верхній частині залісеного прибалкового схилу (I ярус — акація, $h = 18–20$ м, $d = 30$ см; II ярус — в'яз, $h = 15$ м, $d = 15$ см; зімкненість крон 0,7; у підліску — бузина чорна (рідко), проективне покриття трав'яного ярусу — 80%). Ґрунтовий розріз ілюструє будову профілю ясно-сірого легкосуглинкового ґрунту: *Ho* (0–2 см) — лісова підстилка; *H* (2–26 см) — жовтувато-сірий, слабоушільнений грудкуватий легкий суглинок; *HI* (26–35 см) — сірувато-жовтий слабоплямистий, ушільнений грудкуватий легкий суглинок; *I* (35–48 см) — бурувато-жовтий, грудкуватий більш ушільнений, легкий суглинок, у нижній частині горизонту — дрібні бурі плями; *Ip* (48–59 см) — бурувато-жовтий плямистий, грудкуватий більш ушільнений, ніж у попередньому горизонті легкий суглинок; *P* (59–85... см) — бурий, свіжий щільний моренний суглинок (доволі м'який, пластичний).

Валовий вміст хімічних елементів у межах Вишгородського дослідницького полігону зна-

Таблиця 1. Вміст елементів-забруднювачів у ландшафтах периферійної частини приміської зони м. Київ, ppm
Table 1. Pollutants contents in landscapes of the peripheral part of Kyiv suburban zone, ppm

Номер дослідницького полігону (у дужках — кількість зразків)	Тип ґрунту	Фізико-хімічні характеристики ґрунтів [2]		Коефіцієнт буферності (K_B)	Ni				Co			
		pH гумусового горизонту	Σ_E		Середнє значення	Коефіцієнт варіації	Вміст рухомих форм	Коефіцієнт варіації	Середнє значення	Коефіцієнт варіації	Вміст рухомих форм	Коефіцієнт варіації
1 (27)	Ясно-сірий легкосуглинковий на моренних суглинках	5,4	39,3	12,7	11	6,5	1,43	10,2	9,5	6,0	1,14	9,2
2 (30)		5,4	39,3	12,7	9,4	4,8	1,22	5,7	10,9	4,9	1,31	5,7
3 (35)	Дерново-середньо-підзолистий супіщаний на моренних суглинках	6,3	4,40	2,6	10,4	5	1,35	12,3	—	—	—	—
4 (30)		6,3	4,40	2,6	—	—	—	—	10,7	3,2	1,28	9,2
5 (33)	Дерново-слабопідзолистий піщаний на давньо-алювіальних пісках	4,6	2,58	4,5	5,1	3,5	0,66	8,1	6,7	3,2	0,80	8,4
6 (38)	Насипний піщаний слабозадернований	3,2–4	2,58	4,5	4	2,5	0,52	7,5	—	—	—	—

Примітка. Жирним шрифтом виділено значення, що перевищують фонові значення вмісту елементів.

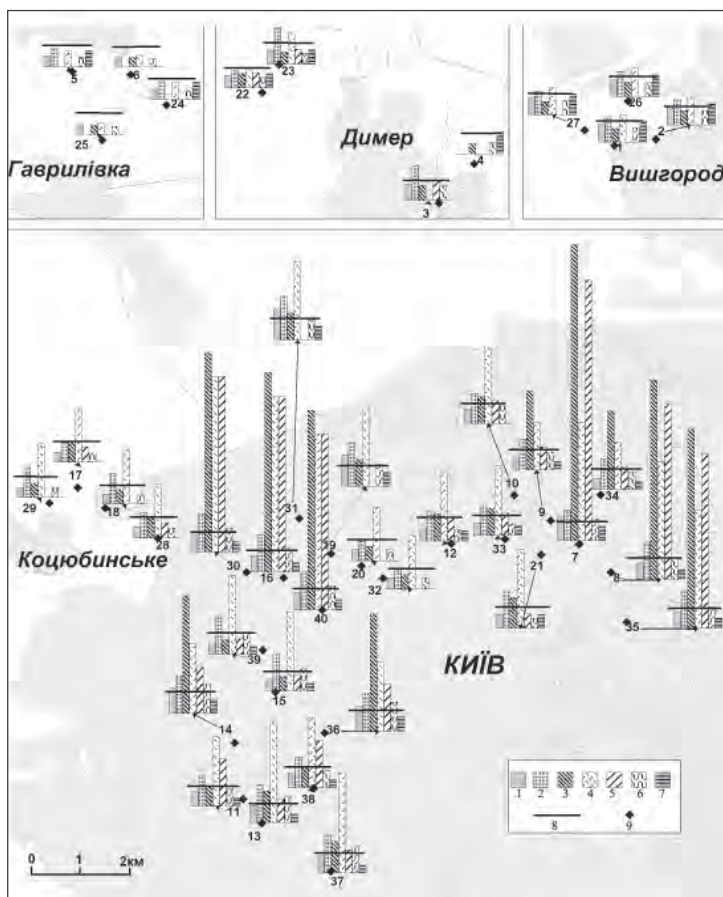


Рис. 2. Київ та приміська зона (південнополіська частина): коефіцієнти концентрації хімічних елементів у ґрунтах. На діаграмах коефіцієнт концентрації хімічних елементів (K_c): 1 – Ni, 2 – V, 3 – Cu, 4 – Pb, 5 – Zn, 6 – Cr, 7 – Co; 8 – значення коефіцієнта концентрації, що відповідає $K_c = 1$; 9 – дослідницькі полігони (номери дослідницьких полігонів відповідають їх номерам у табл. 2 та 3)

Fig. 2. Kyiv and its suburban zone (Southern-Polissian part). Chemical elements concentration factor in soils (K_c): 1 – Ni, 2 – V, 3 – Cu, 4 – Pb, 5 – Zn, 6 – Cr, 7 – Co, 8 – chemical elements concentration factor in soils $K_c = 1$; 9 – testing areas (testing areas numbers correspond to their numbers in Tables 2 and 3)

ходиться переважно у межах фонових показників. Незначне їх перевищення зафіксовано у Co (1,09–1,1 фону), дещо більше – у V і Pb

(до 2). При цьому валовий вміст і частка рухомих форм всіх визначених хімічних елементів значно менші від ГДК.

Cu				Pb				Zn			
Середнє значення	Коефіцієнт варіації	Вміст рухомих форм	Коефіцієнт варіації	Середнє значення	Коефіцієнт варіації	Вміст рухомих форм	Коефіцієнт варіації	Середнє значення	Коефіцієнт варіації	Вміст рухомих форм	Коефіцієнт варіації
9,4	5,5	0,28	5,9	15,6	10,5	0,62	9,0	–	–	–	–
10,2	3,1	0,31	8,8	16,5	8,7	0,66	11,2	–	–	–	–
11,5	5,1	0,35	6,0	–	–	–	–	50,4	10,9	2,02	12,4
5,7	2,1	0,17	11,7	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	6,8	3,3	0,27	7,4	–	–	–	–
4,7	2,5	0,14	9,7	3,3	1,7	0,13	2,5	–	–	–	–



Рис. 3. Київ та приміська зона (південнополіська частина): коефіцієнти небезпеки хімічних елементів K_0 у ґрунтах (вміст у порівнянні із ГДК валового вмісту). На діаграмах коефіцієнт небезпеки (K_0) хімічних елементів: 1 – Ni, 2 – V, 3 – Cu, 4 – Pb, 5 – Zn, 6 – Cr, 7 – Co; 8 – значення коефіцієнта небезпеки, що відповідає $K_0 = 1$; 9 – дослідницькі полігони (номери дослідницьких полігонів відповідають їх номерам у табл. 2 та 3)

Fig. 3. Kyiv and its suburban zone (Southern-Polissian part). Chemical elements danger factor K_0 in soils (chemical elements content in soils in comparison with MACs of their gross content): 1 – Ni, 2 – V, 3 – Cu, 4 – Pb, 5 – Zn, 6 – Cr, 7 – Co; 8 – chemical elements danger factor $K_0 = 1$; 9 – testing areas (testing areas numbers correspond to their numbers in Tables 2 and 3)

Характерні фонові урочища в межах розташування с.м.т. Димер — моренно-водно-льодовикові межиріччя, де моренний суглинок залягає з глибини 1,0–1,5 м. Домінують тут дерново-середньопідзолисті супіщані ґрунти: $H_{\text{староорний}}$ (0–31 см) — сірий жовтуватий, дрібногрудкуватий розсипчастий, слабоущільнений, супіщаний; hI (31–48 см) — бурувато-жовтий із ясно-сірими затічними плямами, свіжий, більш ущільнений, дрібногрудкуватий розсипчастий, супіщаний; I (48–67 см) — ясно-бурий, свіжий, ущільнений, грудкуватий, середньосуглинковий опіщанений; IP (67–90... см) — бурувато-ясно-жовтий, свіжий, грудкуватий, менш ущільнений, ніж попередній, легкий суглинок піщанистий (більш пластичний, ніж горизонт I). Наведений опис ґрунтового розрізу зроблений у с.м.т. Димер (полігон № 3, рис. 2, 3), на ділянці, зайнятій городами, на відстані 50 м у східному — північно-східному напрямку від території колишнього підприємства "Сільгоспхімія", на території якого зараз здійснюється переробка вторинної сировини, у тому числі — спалю-

вання поліетиленової тари, плівки. Дослідницькі полігони 22 і 23 характеризують такі ж ландшафтні комплекси моренно-водно-льодовикового межиріччя, але у північно-західному напрямку від с.м.т. Димер і перебувають у зоні впливу будівництва птахофабрики і сміттєзвалища.

Вміст хімічних елементів у межах цього дослідницького полігону відповідає фоновим показникам. Відзначимо помітне перевищення фонових показників валового вмісту ванадію — у два—три рази і свинцю — у два рази, проте їхній вміст (як і інших) не виходить за межі ГДК.

Давньоалювіальну рівнину, на якій знаходяться дослідницькі полігони 5, 6, 24, 25 (рис. 2), репрезентує опис точки пробовідбору, виконаний на полігоні № 5 у невеликому лісовому масиві (I ярус — сосна, $h = 15–18$ м, $d = 20$ см; зімкненість крон 0,6; у підліску — бузина чорна, розташована окремими групами, проективне покриття трав'яного ярусу — 40%) приблизно у 600 м на південь від основних корпусів ЗАТ "Агромарс". Ґрунт — дерново-сла-

бопідзолистий піщаний на давньоалювіальних пісках: *Ho* (0–1 см) — лісова підстилка; *He* (1–8 см) — темно-сірий з білісуватістю, свіжий, піщаний, порошистий, пухкий (безструктурний); *Hi* (8–21 см) — жовтувато-ясно-сірий, свіжий, ущільнений, дрібногрудкуватий розсипчастий, піщаний; *I* (21–60 см) — бурувато-ясно-жовтий, свіжий, грудкуватий розсипчастий, піщаний; *Pi* (60–75... см) — ясно-жовтий буруватий, свіжий до вологого, піщаний.

Вміст усіх хімічних елементів у межах даного дослідницького полігону не перевищує фонових показників (табл. 2). Відповідно, не зафіксовані перевищення ГДК ні валового їх вмісту у ґрунтах, ні рухомих форм (табл. 3).

Поблизу міської смуги Києва досліджено рівні забруднення ландшафтів біля с.м.т. Коцюбинське, де розташовані завод тепло-звукоізоляційних матеріалів, підприємство "Пласт-модерн" (виготовлення пластмасових виробів), інші промислові підприємства. Фонові ландшафтні урочища представлені тут моренно-водно-льодовиковими рівнинами з дерново-

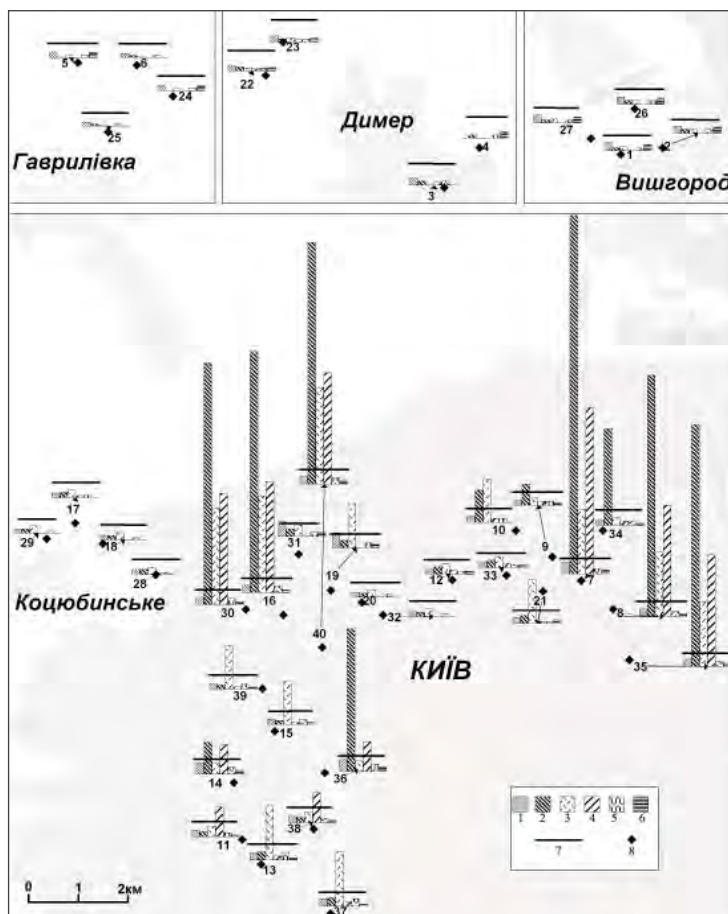
слабо- та середньопідзолистими піщаними ґрунтами. Лісові насадження — соснові (полігон № 7) або сосново-дубові (полігон № 8). У досліджуваних ландшафтах спостерігається значне перевищення фонових значень свинцю ($K_c = 5$), ванадію ($K_c = \text{до } 2$). Разом із тим, перевищення ГДК вмісту свинцю, а також інших досліджуваних елементів не зафіксовано (табл. 2). Значної різниці між вмістом елементів у ґрунтах поблизу підприємств та на відстані 1 км не спостерігається.

Досліджувані міські ландшафти у межах промислових зон м. Київ — подільсько-курєнівської та святошинської — характеризуються втратою значної частини вихідних природних властивостей, зокрема, природного типу рослинного покриву, заміною природних ґрунтів штучними техноґрунтами. Вони ілюструють надмірний вміст важких металів у ґрунтовому покриві (табл. 2, 3; рис. 2–4).

Особливо забрудненими виявилися території, де у межах щільного розташування промислових підприємств, зокрема заводів залізобетонних виробів, проходять залізниця та

Рис. 4. Київ та приміська зона (південнополіська частина): коефіцієнти небезпеки K_{op} хімічних елементів у ґрунтах (вміст у порівнянні із ГДК вмісту в рухомій формі). На діаграмах коефіцієнт небезпеки (K_{op}) хімічних елементів: 1 — Ni, 2 — Cu, 3 — Pb, 4 — Zn, 5 — Cr, 6 — Co; 7 — значення коефіцієнта небезпеки, що відповідає $K_{op} = 1$; 8 — дослідницькі полігони (номери дослідницьких полігонів відповідають їх номерам у табл. 2 та 3)

Fig. 4. Kyiv and its suburban zone (Southern-Polissian part). Chemical elements danger factor K_{op} in soils (chemical elements content in soils in comparison with MACs of their mobile forms content): 1 — Ni, 2 — Cu, 3 — Pb, 4 — Zn, 5 — Cr, 6 — Co; 7 — chemical elements danger factor $K_{op} = 1$; 8 — testing areas (testing areas numbers correspond to their numbers in Tables 2 and 3)



Таблиця 2. Валовий вміст хімічних елементів у ґрунтах (C_B) та їх відношення до фонових показників (K_C) у м. Київ та приміській зоні (південнополицька частина)

Table 2. Gross contents of chemical elements in soils (C_B) and its ratio to background values (K_C) in the city of Kyiv and suburban zone

Номер по-літону	Тип ґрунту	K_6	Cr		Ni		Co		V		Cu		Pb		Zn	
			C_B , ppm	K_C	C_B , ppm	K_C	C_B , ppm	K_C	C_B , ppm	K_C	C_B , ppm	K_C	C_B , ppm	K_C	C_B , ppm	K_C
<i>Димер</i>																
3	2	2,6	15,2	0,54	10,4	0,69	—	—	26,3	2,39	11,5	0,58	—	—	50,4	1,01
4	2	2,6	8,9	0,32	—	0,00	10,7	1,07	—	—	5,7	0,29	—	—	—	—
22	2	2,6	10	0,36	6	0,40	5	0,5	10	0,91	10	0,50	10	1	30	0,6
23	2	2,6	10	0,36	8	0,53	6	0,6	30	2,73	8	0,40	20	2	30	0,6
<i>Гаврилівка</i>																
5	1	4,6	8,4	0,30	5,1	0,34	6,7	0,67	9,2	0,84	—	—	6,8	0,68	—	—
6	6	3,2	5,2	0,19	4	0,27	—	—	—	—	4,7	0,24	3,3	0,33	—	—
24	6	3,2	9	0,32	5	0,33	7	0,7	9	0,82	—	—	7	0,7	—	—
25	1	4,6	5	0,18	4	0,27	—	—	—	—	5	0,25	3,3	0,33	—	—
<i>Коцюбинське</i>																
17	2	2,6	8	0,29	4	0,27	—	—	10	0,91	20	1,00	50	5	30	0,6
18	2	2,6	8	0,29	4	0,27	—	—	20	1,82	10	0,50	50	5	—	—
28	2	2,6	8	0,29	5	0,33	—	—	15	1,36	20	1,00	50	5	30	0,6
29	2	2,6	8	0,29	4	0,27	—	—	20	1,82	10	0,50	50	5	—	—
<i>Вишгород</i>																
1	3	2,3	14,2	0,51	11	0,73	9,5	0,95	14,8	1,35**	9,4	0,47	15,6	1,56	—	—
2	3	2,3	14,7	0,53	9,4	0,63	10,9	1,09	15,6	1,42	10,2	0,51	16,5	1,65	—	—
26	3	2,3	15	0,54	10	0,67	11	1,1	15	1,36	10	0,50	17	1,7	—	—
27	2	2,6	14	0,50	11	0,73	10	1	14	1,27	9,4	0,47	15	1,5	—	—
<i>Київ, святошинська промислова зона</i>																
9	5	3,2–4	20	0,71	5	0,33	2	0,2	20	1,82	200	10,00	40	4	60	1,2
11	7	3,2–4	20	0,71	8	0,53	2	0,2	20	1,82	20	1,00	80	8	200	4
13	5	3,2–4	40	1,43	10	0,67	2	0,2	30	2,73	40	2,00	150	15	60	1,2
14	6	3,2–4	50	1,79	20	1,33	5	0,5	30	2,73	400	20,00	80	8	200	4
15	5	3,2–4	30	1,07	5	0,33	2	0,2	30	2,73	10	0,50	100	10	30	0,6
16	4	3,2	35	1,25	10	0,67	3	0,3	30	2,73	1000	50,00	400	40	2000	40
19	4	3,2	30	1,07	30	2,00	5	0,5	40	3,64	30	1,50	100	10	—	—
20	2	2,6	10	0,36	5	0,33	—	—	10	0,91	10	0,50	50	5	—	—
30	5	3,2–4	35	1,25	10	0,67	3	0,3	30	2,73	1000	50,00	400	40	2000	40
31	7	3,2–4	30	1,07	30	2,00	5	0,5	40	3,64	30	1,50	100	10	—	—
32	5	3,2–4	10	0,36	5	0,33	—	—	10	0,91	10	0,50	50	5	—	—
36	5	3,2–4	50	1,79	20	1,33	5	0,5	30	2,73	400	20,00	80	8	200	4
37	7	3,2–4	40	1,43	10	0,67	2	0,2	30	2,73	40	2,00	150	15	60	1,2
38	5	3,2–4	20	0,71	8	0,53	2	0,2	20	1,82	20	1,00	80	8	200	4
39	4	3,2–4	30	1,07	5	0,33	2	0,2	30	2,73	10	0,50	100	10	30	0,6
40	7	3,2–4	35	1,25	10	0,67	3	0,3	30	2,73	1000	50,00	400	40	2000	40
<i>Київ, куренівсько-подільська промислова зона</i>																
7	5	3,2–4	30	1,07	20	1,33	5	0,5	20	1,82	2000	100,00	200	20	4000	80
8	5	3,2–4	30	1,07	10	0,67	3	0,3	30	2,73	1000	50,00	200	20	2000	40
10	4	3,2–4	20	0,71	8	0,53	—	—	20	1,82	30	1,50	100	10	60	1,2
12	5	3,2–4	10	0,36	6	0,40	3	0,3	20	1,82	30	1,50	80	8	60	1,2
21	4	3,2–4	8	0,29	8	0,53	5	0,5	30	2,73	40	2,00	100	10	30	0,6
33	5	3,2–4	10	0,36	6	0,40	3	0,3	20	1,82	30	1,50	80	8	60	1,2
34	6	3,2–4	20	0,71	5	0,33	2	0,2	20	1,82	200	10,00	40	4	60	1,2
35	5	3,2–4	30	1,07	10	0,67	3	0,3	30	2,73	1000	50,00	200	20	2000	40

П р и м і т к а. 1–7 — тип ґрунту (1 — дерново-слабопідзолистий на давньоалювіальних пісках; 2 — дерново-середньопідзолистий супіщаний на моренних суглинках; 3 — ясно-сірий легкосуглинковий на моренних суглинках; 4 — культурний насипний гумусований ґрунт (парки, газони); 5 — техногенний ґрунт, узбіччя автошляхів; 6 — насипний піщаний слабозадернований ґрунт; 7 — техногенний ґрунт, промислові майданчики); жирним шрифтом позначено перевищення фону.

Таблиця 3. Коефіцієнти небезпеки K_o та K_{op} у м. Київ та приміській зоні (південнополіська частина)
 Table 3. Coefficients of exceeding of MACs of the elements gross contents (K_o) and exceeding of MACs of the elements mobile forms contents (K_{op}) in soils

Номер полігону	Тип ґрунту	Коефіцієнт бу-ферності (K_o)	Cr		Ni		Co		V	Cu		Pb		Zn	
			K_o	K_{op}	K_o	K_{op}	K_o	K_{op}	K_o	K_o	K_{op}	K_o	K_{op}	K_o	K_{op}
<i>Димер</i>															
3	2	2,6	0,15	0,10	0,26	0,34	—	—	0,18	0,17	0,12	—	—	0,46	0,09
4	2	2,6	0,09	0,06	0,00	0,00	0,21	0,26	—	0,09	0,06	—	—	—	—
22	2	2,6	0,10	0,07	0,15	0,20	0,10	0,12	0,07	0,15	0,10	0,15	0,07	0,27	0,05
23	2	2,6	0,10	0,07	0,20	0,26	0,12	0,14	0,20	0,12	0,08	0,31	0,13	0,27	0,05
<i>Гаврилівка</i>															
5	1	4,6	0,08	0,06	0,13	0,17	0,13	0,16	0,06	—	—	0,10	0,05	—	—
6	6	3,2–4	0,05	0,03	0,10	0,13	—	—	—	0,07	0,05	0,05	0,02	—	—
24	6	3,2–4	0,09	0,06	0,13	0,16	0,14	0,17	0,06	—	—	0,11	0,05	—	—
25	1	4,6	0,05	0,03	0,10	0,13	0,00	0,00	—	0,08	0,05	0,05	0,02	—	—
<i>Коцюбинське</i>															
17	2	2,6	0,08	0,05	0,10	0,13	—	—	0,07	0,30	0,20	0,77	0,33	0,27	0,05
18	2	2,6	0,08	0,05	0,10	0,13	—	—	0,13	0,15	0,10	0,77	0,33	—	—
28	2	2,6	0,08	0,05	0,13	0,16	—	—	0,10	0,30	0,20	0,77	0,33	0,27	0,05
29	2	2,6	0,08	0,05	0,10	0,13	—	—	0,13	0,15	0,10	0,77	0,33	—	0,00
<i>Вишгород</i>															
1	3	2,3	0,14	0,09	0,28	0,36	0,19	0,23	0,10	0,14	0,09	0,24	0,10	—	—
2	3	2,3	0,15	0,10	0,24	0,31	0,22	0,26	0,10	0,15	0,10	0,25	0,11	—	—
26	3	2,3	0,15	0,10	0,25	0,33	0,22	0,26	0,10	0,15	0,10	0,26	0,11	—	—
27	2	14	0,50	11	0,73	10	1	14	1,27	9,4	0,47	15	1,5	—	—
<i>Київ, святошинська промислова зона</i>															
9	5	3,2–4	0,20	0,13	0,13	0,16	0,04	0,05	0,13	3,03	2,00	0,62	0,27	0,55	0,10
11	7	3,2–4	0,20	0,13	0,20	0,26	0,04	0,05	0,13	0,30	0,20	1,23	0,53	1,82	3,48
13	5	3,2–4	0,40	0,27	0,25	0,33	0,04	0,05	0,20	0,61	0,40	2,31	10,00	0,55	0,10
14	6	3,2–4	0,50	0,33	0,50	0,65	0,10	0,12	0,20	6,06	4,00	1,23	0,53	1,82	3,48
15	5	3,2–4	0,30	0,20	0,13	0,16	0,04	0,05	0,20	0,15	0,10	1,54	6,67	0,27	0,05
16	4	3,2–4	0,35	0,23	0,25	0,33	0,06	0,07	0,20	15,15	133,33	6,15	26,67	18,18	34,78
19	4	3,2–4	0,30	0,20	0,75	0,98	0,10	0,12	0,27	0,45	0,30	1,54	6,67	—	—
20	2	2,6	0,10	0,07	0,13	0,16	—	—	0,07	0,15	0,10	0,77	0,33	—	—
30	5	3,2–4	0,35	0,23	0,25	0,33	0,06	0,07	0,20	15,15	133,33	6,15	26,67	18,18	34,78
31	7	3,2–4	0,30	0,20	0,75	0,98	0,10	0,12	0,27	0,45	0,30	1,54	0,67	—	—
32	5	3,2–4	0,10	0,07	0,13	0,16	—	—	0,07	0,15	0,10	0,77	0,33	—	—
36	5	3,2–4	0,50	0,33	0,50	0,65	0,10	0,12	0,20	6,06	53,33	1,23	0,53	1,82	3,48
37	7	3,2–4	0,40	0,27	0,25	0,33	0,04	0,05	0,20	0,61	0,40	2,31	10,00	0,55	0,10
38	5	3,2–4	0,20	0,13	0,20	0,26	0,04	0,05	0,13	0,30	0,20	1,23	0,53	1,82	3,48
39	4	3,2–4	0,30	0,20	0,13	0,16	0,04	0,05	0,20	0,15	0,10	1,54	6,67	0,27	0,05
40	7	3,2–4	0,35	0,23	0,25	0,33	0,06	0,07	0,35	15,15	133,33	6,15	26,67	18,18	34,78
<i>Київ, куренівсько-подільська промислова зона</i>															
7	5	3,2–4	0,30	0,20	0,50	0,65	0,10	0,12	0,13	30,3**	266,67	3,08	13,33	36,36	69,57
8	5	3,2–4	0,30	0,20	0,25	0,33	0,06	0,07	0,20	15,15	133,33	3,08	13,33	18,18	34,78
10	4	3,2–4	0,20	0,13	0,20	0,26	—	—	0,13	0,45	4,00	1,54	6,67	0,55	0,10
12	5	3,2–4	0,10	0,07	0,15	0,20	0,06	0,07	0,13	0,45	0,30	1,23	0,53	0,55	0,10
21	4	3,2–4	0,08	0,05	0,20	0,26	0,10	0,12	0,20	0,61	0,40	1,54	6,67	0,27	0,05
33	5	3,2–4	0,10	0,07	0,15	0,20	0,06	0,07	0,13	0,45	0,30	1,23	0,53	0,55	0,10
34	6	3,2–4	0,20	0,13	0,13	0,16	0,04	0,05	0,13	3,03	26,67	0,62	0,27	0,55	0,10
35	5	3,2–4	0,30	0,20	0,25	0,33	0,06	0,07	0,20	15,15	133,33	3,08	13,33	18,18	34,78

Примітка. 1–7 — тип ґрунту (див. табл. 2); жирним шрифтом позначено перевищення ГДК.

міська автомагістраль з інтенсивним рухом (подільсько-куренівська промислова зона). На цій території коефіцієнти перевищення ГДК валового вмісту у ґрунтах досягають значень: для Cu — 30,3, Pb — 3,08, Zn — 36,36 та перевищення ГДК вмісту рухомих форм: Cu — 266,67, Pb — 13,33, Zn — 69,57.

У межах святошинської промислової зони спостерігається майже повсюдне перевищення фонового вмісту досліджуваних хімічних елементів. Особливо значні показники перевищення фону у Cu (2—50), Pb (4—40), Zn (2—40). Відповідно, вміст цих забруднювачів перевищує ГДК валового вмісту і вмісту рухомих форм.

У окремих місцях коефіцієнти небезпеки становлять: Pb — 6, Cu — 15, Zn — 18. Надмірна кількість цих елементів і низька буферність техногенних ґрунтів у містах спричиняє значний вміст рухомих форм хімічних елементів у межах щільного розташування промислових підприємств і транспортних шляхів. Перевищення ГДК вмісту рухомих форм Cu — 2—133, Pb — 6—26, Zn — 3—35.

Висновки. 1. На основі аналізу даних про вміст забруднювачів у ґрунтах Києва та його приміської зони виокремлено такі рівні техногенних навантажень на ландшафти.

Найбільших техногенних навантажень зазнають дуже змінені ландшафти міст. Їх особливістю є накладання полів забруднення і формування поліелементних техногенних геохімічних аномалій, що підтверджують наші дослідження. Основними забруднювачами тут є Cu, Pb, Zn; також V, Cr, Ni, валовий вміст яких перевищує регіональний фоновий рівень. У святошинській та подільсько-куренівській промислових зонах Києва зафіксовано рівні забруднення, що подекуди в десятки разів перевищують ГДК ($K_0Cu = 30$, $Pb = 3$, $Zn = 36$). Спостерігається різке збільшення вмісту рухомих форм основних елементів-забруднювачів — перевищення ГДК вмісту рухомих форм досягає значень для Pb — 13, Zn — 69, Cu — 267.

Порівняно меншого техногенного тиску зазнають ландшафти ближнього передмістя. Для них у зонах впливу промислових об'єктів характерним є перевищення фонового рівня вмісту головним чином Pb (K_c — до 5), а також V (K_c — до 2). Проте вміст цих та інших важких металів — на рівні незначного пере-

вищення або на межі ГДК їхнього валового вмісту, вміст рухомих форм — у межах ГДК.

Найменшого тиску зазнають ландшафти віддаленої частини приміської зони. У цих ландшафтах привертає увагу перевищення фонових показників вмісту у ґрунтах Pb — K_c досягає значення 2 і V — K_c — до 3. Вміст інших досліджуваних важких металів — у межах фонових значень для відповідних типів ґрунтів, навіть у тих ландшафтах, що перебувають під впливом місцевих джерел забруднення.

2. Низький показник буферності природних або малозмінених ґрунтів поліських ландшафтів не завжди є свідченням низької стійкості ландшафтів. За низьких показників буферності забруднювачі слабо закріплюються у ґрунті, провідними стають механізми самоочищення ландшафтів завдяки інтенсивній водній та біогенній міграції, фіксації хімічних елементів у формі, недоступній для рослин. Таким чином, малозмінені ландшафти мають більший ступінь стійкості до антропогенних хімічних навантажень завдяки збереженню природних геохімічних властивостей ґрунтів. Тому у ґрунтах фонових ландшафтних урочищ приміської зони Києва, де можна очікувати значного надходження забруднювачів, спостерігається низький вміст важких металів. Низька буферність техногенних ґрунтів урболандшафтів, надмірний вміст забруднювачів і постійне їх надходження у поєднанні з обмеженими можливостями самоочищення є причиною зниження або навіть втрати ландшафтами міста стійкості до антропогенного хімічного навантаження. Цим же у сильнозабруднених ґрунтах спричинено різке збільшення частки важких металів у рухомій формі.

3. Стійкість ландшафтів до техногенного забруднення залежить від рівня збереження природних геохімічних параметрів ґрунтів, ступеня їхньої антропогенної перетвореності та рівня надходження речовин-забруднювачів, зокрема, важких металів.

4. Важливим для подальшого вивчення закономірностей залежності стійкості ландшафтів від геохімічних характеристик ґрунтів є проведення відповідних досліджень у ландшафтах інших природних зон України. Перспективною також видається деталізація запропонованих досліджень із залученням більшого масиву вихідних аналітичних даних.

1. *Автореабілітаційні* процеси в екосистемах Чорнобильської зони відчуження / Відп. ред. Ю.О. Іванов, В.В. Долін. — К., 2001. — 252 с.
2. *Атлас* почв Української ССР / Под. ред. Н.К. Крупського, Н.И. Полупана. — Киев : Урожай, 1979. — 160 с.
3. *Важкі метали* у ґрунтах Українського Полісся та Київського мегаполісу / А.І. Самчук, І.В. Кураєва, О.С. Єгоров та ін. — К., 2006. — 108 с.
4. *Геохимия* окружающей среды / Ю.Е. Саев, Б.А. Ревич, Е.П. Янин и др. — М. : Недра, 1990. — 335 с.
5. *Глазовская М.А.* Принципы классификации природных геосистем по устойчивости к техногенезу и прогнозное ландшафтно-геохимическое районирование. — М. : Наука, 1983. — С. 61—78.
6. *Глазовская М.А.* Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР : Учеб. пособие. — М. : Высш. шк., 1988. — 328 с.
7. *Давыдчук В.С.* Ландшафты. Карта масштаба 1 : 1 000 000 / Атлас юного туриста-краеведа Киев. обл. Глав. упр. геодезии и картографии при Совете министров СССР. — М., 1990. — С. 18.
8. *Давыдчук В.С., Линник В.Г.* Обоснование реперной сети радиоэкологического мониторинга 60-километровой зоны ЧАЭС // Тез. докл. 1 научно-техн. сем. по основным результатам ликвидации последствий аварии на ЧАЭС. — Чернобыль, 1988. — С. 73.
9. *Державні санітарні правила та норми. 2. Комунальна гігієна. 2.7. Ґрунт, очистка населених місць, побутові та промислові відходи, санітарна охорона ґрунту. "Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення".* — ДСанПіН 2.2.7.029-99.
10. *Екологія* : Підр. / С. І. Дорогунцов, К.Ф. Коценко, М.А. Хвесик та ін. — К. : КНЕУ, 2005. — 371 с.
11. *Жовинский Э.Я., Кураева И.В.* Геохимия тяжелых металлов в почвах Украины. — Киев : Наук. думка, 2002. — 216 с.
12. *Копілевич В.А., Прокопчук Н.М., Войтенко Л.В.* Оцінка екологічної безпеки скидів води при виробництві продукції птахівництва // Наук. вісн. Нац. аграр. ун-ту. — 2003. — Вип. 65. — С. 19—23.
13. *Ландшафты* пригородной зоны Киева и их рациональное использование / В.И. Галицкий, В.С. Давыдчук, Л.Н. Шевченко и др. — Киев : Наук. думка, 1983. — 244 с.
14. *Малишева Л.Л.* Ландшафтно-геохімічна оцінка екологічного стану територій. — К. : РВЦ "Київ. ун-т", 1998. — 264 с.
15. *Методика* агрохімічної паспортизації земель сільськогосподарського призначення // За ред. С.М. Рижука, М.В. Лісового, Д.М. Бенцаровського. — К., 2003. — 61 с.
16. *Методические* указания по оценке степени опасности загрязнения почвы химическими веществами : Утв. зам. глав. гос. сан. врача СССР от 13 марта 1987 г. № 4266-87.
17. *Ориентировочно* допустимые концентрации (ОДК) тяжелых металлов и мышьяка в почвах с различными физико-химическими свойствами (валовое содержание, мг/кг). (Дополнение № 1 к перечню ПДК и ОДК № 6229-91), утв. 27.12.1994 № 13 ГН 2.7.020-94.
18. *Предельно* допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почвах и допустимые уровни их содержания по показателям вредности, утверждённые М-вом здравоохранения (№ 1968-79 от 21.02.79, № 25546-82 от 13.05.82 и № 3210-85 от 01.02.85 г.).
19. *Самчук А.И., Бондаренко Г.Н., Долин В.В. и др.* Физико-химические условия образования мобильных форм токсичных металлов в почвах // Минерал. журн. — 1998. — 20, № 2. — С. 48—59.

Ін-т геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України, Київ
Ін-т географії НАН України, Київ

Надійшла 11.11.2009

РЕЗЮМЕ. Приведены результаты исследования содержания загрязняющих веществ в почвах ландшафтов, урбанизированных и таких, где сохранены основные природные свойства. Устойчивость ландшафтов рассматривается как их способность к самоочищению, сохранению и восстановлению условий экологического равновесия в результате действия природных процессов. В качестве показателя устойчивости ландшафтов к техногенному воздействию рассмотрены геохимические параметры почв — сорбционная емкость почвенного поглощающего комплекса, значения рН, буферность. Проанализированы геохимические характеристики, в том числе значения коэффициента буферности почв и уровни загрязнения южнополесских ландшафтов в пределах г. Киев и его пригородной зоны. С использованием методов ландшафтных исследований, аналитических и картографических методов получены и проанализированы данные о валовом содержании и содержании подвижных форм химических элементов (Ni, Co, Zn, V, Pb, Cr, Cu). Установлены зависимости устойчивости ландшафтов к техногенным загрязнениям от уровня сохранности природных геохимических параметров почв, степени их антропогенной измененности и уровня поступления загрязняющих веществ (тяжелых металлов).

SUMMARY. The research object is Southern-Polissian landscapes, which are under the anthropogenic pressure of different intensity. Contamination levels and regularities of pollutants distribution are discussed. The landscape stability is defined by its ability to self purification, conservation and restoration of ecological balance in the course of natural processes.

Geochemical parameters of soils (sorptive capacity of soil-absorption complex, pH value, buffer capacity) are examined as the indices of landscape tolerance to anthropogenic impact. Geochemical characteristics including soil buffer capacity and pollution level of the Southern-Polissian landscapes within Kyiv and its suburban zone are analyzed.

The main analytical methods of the study: spectral analysis (spectrograph СТЭ-1) — for determination of microelement composition of soil samples; atomic-sorption method — for identification of heavy metals mobile forms content in filtrate. To assess pollution rate of the territory the rates of chemical elements content in soil (upper layer 2—5 cm) are used; they are concentration index; index of exceeding of the maximum allowable concentration (MAC) of the element gross content; index of exceeding of the MAC of the element mobile forms content.

Imperfection of the MAC regulatory values is discussed. The soil buffer capacity coefficient is used to analyze the landscape tolerance to anthropogenic pollution. The methods of landscape study and cartographical method are used for analysis and spatial interpretation of the data on gross content and content of mobile forms of chemical elements (Ni, Co, Zn, V, Pb, Cr, Cu). The landscape characteristics of the testing areas in Kyiv suburban zone are presented. The main pollution sources and levels of their environmental effects are analyzed. Some exceeding of lead and vanadium background content has been detected in the suburban landscapes.

The urban landscapes within Kyiv industrial zones (Podil-Kurenivka and Svyatoshyn ones) are characterized by loss of their original natural properties, in particular, replacement of natural soils by artificial technosoils. These soils contain excessive quantities of heavy metals (Cu, Pb, Zn). Excessive quantity of the pollutants and low buffer capacity of technosoils in cities cause considerable content of mobile forms of chemical elements within the territories with high density of industrial and transport objects. The highest coefficients of the excess of MAC of the element mobile forms content are 266 for Cu, 13 for Pb, 69 for Zn. Natural soils geochemical indicators safety — landscape stability relation is exposed. The relations between landscape tolerance to anthropogenic pollution and level of conservation of soils' natural geochemical parameters as well as level of their anthropogenic transformation are determined.

"ОСНОВИ МІНЕРАЛОГІЇ УКРАЇНИ" — ПЕРШИЙ СУЧАСНИЙ УКРАЇНОМОВНИЙ ПІДРУЧНИК З РЕГІОНАЛЬНОЇ МІНЕРАЛОГІЇ

У 2009 р. у Львові Видавничим центром ЛНУ імені Івана Франка був опублікований підручник "Основи мінералогії України" (автори О. Матковський, В. Павлишин, Є. Сливко), необхідний для підготовки фахівців геологічного профілю. Книга обсягом 856 с., ілюстрована численними таблицями і рисунками, у додатку — кольорові фото мінералів.

Нааявність майже повного розрізу земної кори, різноплановість геологічних структур і геодинамічних умов їхнього розвитку, розмаїття пов'язаних з ними родовищ корисних копалин різного генетичного типу у металогенічних провінціях, нафтогазоносних областях та вугільних басейнах зумовлює багатство світу мінералів породно-рудних комплексів України. Оскільки у підсумку багаторічних регіонально-мінералогічних досліджень надр держави творчими колективами науковців і геологів-практиків названу проблему достатньо повно висвітлено у спеціальній геологічній літературі, зокрема, у значній кількості монографій, то не викликає сумніву необхідність узагальнення цих розкиданих у періодичних виданнях і не завжди доступних навіть спеціалісту-мінералогу, а тим паче широкому колові читачів, даних та їхнє опублікування у вигляді навчального посібника, насамперед з метою підготовки кваліфікованих кадрів мінералогів.

Нагальна потреба у сучасному підручнику з мінералогії України для підготовки фахівців геологічного профілю назріла давно, адже мінералогія є родоначальницею геологічних наук, не кажучи про те, що вона разом з геологією входить до дев'яти класичних фундаментальних наук. Без глибокого знання мінералогії немислиме ефективне вирішення загальногеологічних проблем, проведення пошуково-розвідувальних і оцінювальних робіт на родови-

щах корисних копалин та їхньої експлуатації, сприяння розвитку цивілізації і запобіганням загрозливим катастрофічним природним і техногенним явищам.

Маючи 0,4 % площі суходолу світу і близько 0,8 % його населення, Україна донедавна забезпечувала майже 5,0 % світового видобутку мінеральної сировини. Однак через різні об'єктивні та суб'єктивні причини мінерально-сировинний комплекс останнім часом втратив темпи приросту і його стан не відповідає сучасним вимогам до забезпечення промисловості держави власними рудними і паливно-енергетичними ресурсами як основою реальної економічної незалежності та національної безпеки.

У подоланні кризових явищ вагоме місце належить мінералогії з її найважливішим завданням — сприяти розвитку мінерально-сировинної бази, створенню нових видів мінеральної сировини та її раціональному використанню. Зокрема, в Україні його вирішення потребує з'ясування просторово-часових закономірностей формування і розподілу мінералів у геологічних об'єктах земних надр, насамперед для розширення і зміцнення мінерально-сировинної бази підприємств, що використовують імпортовану сировину, а також створення її для нових, нетрадиційних для України корисних копалин з метою забезпечення ними таких галузей народного господарства, як авіа-

ційна, космічна, електронна, приладобудівельна тощо. Лише ґрунтовні регіонально-мінералогічні знання у комплексуванні з даними інших дисциплін можуть бути основою розробки мінералогічних критеріїв пошуків нових родовищ корисних копалин та оцінювання технологічної якості руд.

Звідси і впливає важливість читання спеціалізованого курсу регіонально-мінералогічного спрямування, який під назвою "Мінералогія України" на геологічному факультеті започаткував ще 1950 р. і читав до 1969 р. професор Є.К. Лазаренко. У 90-ті рр. ХХ ст. цю дисципліну поновлено у навчальному плані геологічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка, де як профільну для спеціальності "геохімія і мінералогія" під назвою "Мінералогія України" її читають для магістрів, а під назвою "Основи мінералогії України" — для спеціалістів. Такі курси вводять до навчальних планів й інших вищих навчальних установ, зокрема для магістрів першого року навчання у Київському національному університеті імені Тараса Шевченка запроваджено курс "Регіональна мінералогія", програмою якого передбачено передовсім висвітлення питань, пов'язаних з мінералогією України.

Цими передумовами і визначено актуальність, важливість та своєчасність виходу у світ підручника "Основи мінералогії України". Авторами його стали відомі вчені-мінералоги О. Матковський, В. Павлишин, Є. Сливко. Він ґрунтується на досвіді читання авторами такого курсу та інших мінералого-геохімічних дисциплін у провідних університетах України — Київському та Львівському, а також на результатах їхніх багаторічних досліджень з мінералогії України та даних, отриманих колегами — ученими і геологами-практиками. Підручник написано відповідно до програми Міністерства освіти і науки України.

Книга обсягом 856 с. (Львів : Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2009) складається з передмови, семи розділів, післямови, списку використаної та рекомендованої літератури з 302 найменувань, покажчика мінералів. Ілюстрована численними таблицями і рисунками, у додатку наведено кольорові фотоілюстрації мінералів.

У першому розділі підручника "Головні віхи мінералогії в Україні та мінералогічні школи" з'ясовано тривалу і складну історію та етап-

ність і періодичність мінералогічних досліджень в Україні, що так чи інакше збігаються з державними устроями у краї і пов'язані як безпосередньо із загальною історією України, так і історією світової мінералогії, насамперед Росії та Західної Європи. Наголошено на тезі В. Вернадського, що дослідження корисних копалин неминуче потрібно виконувати на мінералогічних, а не геологічних засадах. На завершальних етапах у другій половині ХХ ст. і сформувалися всесвітньовідомі наукові школи: львівсько-київська мінералогічна Є. Лазаренка, київська з кристалохімії та фізики мінералів О. Поваренних, львівська термобарогеохімічна М. Єрмакова і криворізька мінералого-технологічна Б. Пирогова, які успішно розвивають учні, колеги і соратники засновників цих шкіл — видатних учених сучасності.

У матеріалах другого розділу книги "Головні напрями регіонально-мінералогічних досліджень та сучасний стан мінералогії в Україні" за даними аналізу численної літератури з мінералогії України, насамперед монографічного плану, схарактеризовано наступні напрями топомінералогічних досліджень: спеціалізований (власне) мінералогічний; мінералого-геохімічний; з вивчення окремих мінералів та їхнього типоморфізму, генетичний з термобарогеохімічним, фізико-хімічним, онтогенічним та парагенетичним типами аналізу процесів мінералоутворення, мінералого-технологічний; мінералогічне картування (методичний), кадастрово-описовий.

У третьому розділі книги "Нарис геологічної будови та корисних копалин України" стисло проаналізовано особливості геологічної будови України — структур фундаменту Східноєвропейської платформи, структур фанерозойського платформного чохла Східно- і Західноєвропейської платформ та герцинських, кіммерійських і альпійських складчастих споруд. До головних регіонів віднесено Східноєвропейську платформу та, зокрема, в її межах Український щит, південно-західну окраїну платформи і Дніпровсько-Донецький авлакоген; Скіфську плиту з байкальською і герцинською основою; зону зчленування різновікових платформ, до якої приурочено Переддубрузький прогин, Причорноморську систему мезозойських грабенів і Причорноморську мезо-кайнозойську западину; Альпійську складчасту область, до якої належать Східні Карпати, Пе-

редкарпатський прогин, Закарпатська западина, складчаста система Гірського Криму, Індоло-Кубанський крайовий прогин; Чорноморську западину, що прилягає з півдня до Гірського Криму і Скіфської плити.

Водночас схарактеризовано рудоносність геологічних структур докембрійських комплексів фундаменту, фанерозойського платформного чохла і складчастих поясів.

Окремо подано відомості про мінерально-сировинні ресурси (металеві і неметалеві корисні копалини, паливно-енергетичну сировину).

Четвертий розділ "Мінералогічне районування території України" присвячено районуванню та характеристиці мінеральних провінцій. Обґрунтовано вибір елементарного регіонально-мінералогічного таксону, для якого використано, ймовірно, вперше у науковій і навчальній літературі поняття "мінералогічна провінція", на засадах якого й проведене це районування. Із врахуванням наявності таксонів вищих і нижчих рівнів вперше складено схематичну карту мінералогічного районування України, на якій виділено 4 мінералогічні області, 9 мінералогічних провінцій, 19 мінералогічних субпровінцій і 34 мінералогічні райони. Для кожного із таксонів наведено опис характерних для нього мінеральних об'єктів, які визначають його мінералогічну (металогенічну) спеціалізацію.

У найзначимішому за інформативністю та обсягом п'ятому розділі "Мінерали України", що розпочинається із загальної характеристики мінералогічних особливостей та сучасного стану мінерального розмаїття України на підставі складеного кадастру мінералів, наведено новий повний список мінеральних видів і різновидів, кількість яких у її надрах наближається до 1200. Розмаїття типів гірських порід і руд формують представники всіх типів і класів мінерального царства, а також усіх генетично і часово різноманітних геологічних утворень. Мінеральні види систематизовано згідно з міжнародною мінералогічною класифікацією Г. Штрунца. Окремо висвітлено питання про нові мінерали, відкриті в надрах України. Схарактеризовано найважливіші і найпоширеніші мінерали, що мають промислову або наукову важливість для України. Опис кожного мінералу містить дані про його поширення, форми прояву і морфологію, хімічний склад, структурні особливості, фізичні властивості, парагенні асоціації та генезис.

Матеріали шостого розділу "Нетрадиційні види мінеральної сировини і перспективи створення в Україні нових гірничорудних галузей", у якому авторами проведено аналіз мінерально-сировинної бази держави з огляду на світову практику видобутку і споживання ресурсів, дають підставу зачислити до перспективних видів нетрадиційної для України мінеральної сировини: золоторудну (самородне золото), міднорудну (самородна мідь, сульфід міді), рідкіснометалеву (Li, Rb, Cs, Be, Sc, Y+TR, Ge, Zr+Hf, Nb і Ta), кварцовожильну (жильний кварц). Тут описано також нові та деякі традиційні види коштовного, виробного й декоративного каміння. Розглянуто мінералогічні передумови алмазонасності надр України та вказано, що на першочергову увагу щодо їхніх перспектив заслуговують кілька районів із знахідками кристалів діаманту в генетично різних діамантовмісних парагенезисах. У підсумку це складе основу для створення в Україні нових для неї гірничовидобувних галузей: рідкіснометалевої, золото- і міднорудної, кварцової тощо.

Широкі можливості використання результатів регіонально-мінералогічного вивчення надр України для перспективного прогнозу родовищ, у пошуках і розвідці родовищ корисних копалин, для оцінки рудопроявів і родовищ продемонстровано у сьомому, завершальному, розділі — "Мінералогічні аспекти техногенезу та проблеми утилізації техногенної сировини в Україні". На прикладі Криворізького і Донецького басейнів, а також велетня кольорової металургії — Миколаївського глиноземного заводу автори доходять надзвичайно важливих практичних висновків, що нагромаджені продукти діяльності мінерально-сировинного і паливно-енергетичного комплексів України — дуже рентабельні техногенні (вторинні) родовища різноманітних цінних мінеральних продуктів, а утилізація відходів належить до однієї з найвагоміших проблем комплексного використання ресурсної бази.

Наведений у підручнику матеріал структуровано відповідно до змісту сучасної регіональної мінералогії та особливостей мінерального складу надр України, викладено логічно, зрозуміло, грамотно, державною мовою.

Завершуючи рецензування підручника, звернемо увагу читачів на певні недопрацювання під час його написання. Зробити це потрібно, щоб уникнути таких недоліків у наступних, які, безсумнівно, будуть, виданнях.

Для зручності у змісті на с. 3, 4 праці треба було навести назву мінералів, а в покажчику мінералів (с. 813—828) — їхні формули, як це, наприклад, зроблено у підручнику Є.К. Лазаренка "Курс мінералогії". Привертає увагу також певна нерівномірність опису мінералів.

З метою кращого сприйняття викладеного матеріалу у п'ятому розділі вартувало би спочатку подати загальну класифікацію мінералів на кристалохімічних засадах, а вже тоді перейти до характеристики найважливіших і найпоширеніших мінералів України.

Дивною видається назва шостого розділу "Нетрадиційні для України види мінеральної сировини ..." (с. 748), бо критеріїв нетрадиційності автори не наводять.

Давно вже слід вживати загальноприйнятий у світовій геологічній літературі термін "діамант" замість "алмаз" (с. 118 і надалі).

І, врешті-решт, логічним підсумком підручника став би розділ про процеси мінералогенезу.

Читання курсу бажано поширити на усі геологічні спеціальності, оскільки саме об'єкт мінералогії — мінерал як головне джерело генетичної інформації про процеси мінералогенезу, так і складова мінеральної сировини визначає передумови пошуків, розвідки та оцінювання родовищ корисних копалин в Україні.

Варто також виправити прикрі помилки. Наприклад, формулу алуніту на с. 421 написано як $KAl_3[SO_4]_2(OH)$, а не ... $(OH)_6$. Що це помилка, показують наведені на с. 428 кри-

сталохімічні формули морфологічних типів алуніту Берегівсько-Біганської групи родовищ.

У підсумку наголосимо, що вихід у світ навчального видання "Основи мінералогії України" є небуденним явищем, адже книга водночас справляє враження багатогранного наукового дослідження, у якому узагальнено і стисло викладено усі необхідні відомості з мінералогії України. Вона написана в кращих традиціях Учителя — великого мінералога академіка Євгена Костянтиновича Лазаренка.

Саме тому рецензоване видання й рекомендовано викладачам та студентам відповідних спеціальностей геологічного, гірничорудного та екологічного профілю вищих навчальних закладів. Його використання у навчальному процесі забезпечить належну підготовку кваліфікованих фахівців-мінералогів для потреб мінерально-сировинного комплексу України, який, безсумнівно, буде розвиватися.

На даному етапі підручник також сприятиме ознайомленню зацікавлених осіб з мінеральним царством України, що набуває важливого загальноосвітнього значення у контексті підвищення мінералогічної культури суспільства. Його можна рекомендувати й аматорам та колекціонерам мінералів, а також як бажану ланку (бажаний елемент) (бажану складову) шкільної освіти.

Рецензоване навчальне видання — підручник "Основи мінералогії України", безумовно, заслуговує відзначення і на державному рівні.

О.М. ПОНОМАРЕНКО, І.М. НАУМКО

Е.А. Кулиш, А.Н. Пономаренко

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПРОЯВЛЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ НА ОСНОВЕ ГЕОЛОГО-ГЕОФИЗИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ШОВНЫХ ЗОН УКРАИНСКОГО ЩИТА

Дана оценка новому подходу к прогнозированию рудопроявлений полезных ископаемых, изложенному в цикле монографий, основанному на создании геолого-геофизических моделей шовных зон Украинского щита.

Глобальная концепция теории плит, положенная в основу объяснения происхождения шовных зон Украинского щита (УЩ) для докембрия, является абсолютно новой. Авторы цикла работ [1–5] создали комплексные геолого-геофизические модели, в которых значительную часть составляют: практические условия их происхождения; детальное описание стратиграфии и магматизма шовных зон и мегаблоков, которые передвигались в процессе коллизий; экспериментальные геоэлектрические и геофизические (магнитометрические, сейсмологические, гравиметрические) исследования прошлых лет; математические модели на основе геоэлектрики. Проанализируем построение моделей для каждой шовной зоны и возможные результаты этих построений.

Для Орехово-Павлоградской шовной зоны построение модели с мобилистских позиций [1] позволило объяснить закономерное изменение химизма магматизма в сторону увеличения щелочности от шовной зоны к ее тыловым частям (Орехово-Павлоградская зона — Западное Приазовье — Восточное Приазовье). Центрально- и Восточно-Приазовская зоны глубинных разломов рассматриваются как результат поддвига Среднеприднепровского мегаблока под Приазовский мегаблок и раскола последнего на три блока — Западный, Центральный и Восточный. Они зафиксированы, по данным электромагнитных исследований (УкрНИМИ НАН Украины), как глубинные

зоны повышенной электропроводности. Авторы [1] рассматривают эти аномалии как отражение следа колонны мантийных флюидов, несущих рудную загрузку. Авторы цикла работ предложили перспективные участки для поисков эндогенного оруденения, полученные в результате проекции глубинных аномалий на дневную поверхность. Это совершенно новый подход к прогнозированию оруденения. Он опробован в условиях редкоземельной провинции восточной части Приазовского мегаблока УЩ [5]. В основу технологии прогнозирования положен выбор эталонных месторождений с последующим выделением геохимических и геофизических критериев рудоносности и оценкой аномальных содержаний определенных элементов методом построения прогнозно-металлогенических карт. В результате применения предложенной технологии было выделено 13 прогнозных площадей на редкометалльно-редкоземельное сырье.

Модель Криворожско-Кременчугской шовной зоны [2] является основополагающей для мобилистских построений в центральной и западной частях УЩ. Она объясняет природу железорудных месторождений Одесско-Фрунзенских магнитных аномалий как части Криворожского железорудного бассейна, смещенной к Голованевской шовной зоне (ГШЗ) в процессе коллизионных движений мегаблоков. Впервые показано, что границы известной Кировоградской аномалии электропроводности совпадают с границами Криворожско-Кременчугской шовной зоны. Она яв-

ляется отражением тектоно-магматической активизации, происходившей во время коллизий, и к ней приурочена большая часть проявлений полезных ископаемых. Конкретные же поисковые работы, по мнению авторов, необходимо проектировать в пределах зон глубоких разломов, ограничивающих шовную зону, которые отчетливо проявлены в виде низкоомных электромагнитных аномалий.

Образование и становление ГШЗ [3] связано с формированием и объединением трех мегаблоков УЩ. Нынешняя структура ГШЗ образовалась в результате формирования Кировоградского орогена. Геодинамические обстановки, сформировавшие ГШЗ, способствовали накоплению рудного вещества и преобразованию его в процессе метаморфизма. Показано, что месторождения хрома и никеля, рудопоявления кобальта и платиноидов объединены геологической позицией — приуроченностью к разломным шарьяжам, зонам Голованевского блока, открытым для интрузий мантийных расплавов. Доказано, что металлогения радиоактивных металлов обусловлена палеогеодинамическими обстановками формирования коры Ингульского мегаблока — район локализации месторождений приурочен к системе Первомайских глубинных разломов. Впервые для ГШЗ показано, что внутри аномалии высокой электропроводности расположена большая часть рудопоявлений. К зонам глубинных разломов тяготеют проявления золота, урана и графита.

Немировско-Кочеровская шовная зона [4] рассмотрена авторами как буферная зона между Вольно-Подольским и Белоцерковско-Бугским мегаблоками, по которой, подобно трансформному разлому, проходили подвижки между блоками во время коллизионных событий. Ее особенностью является главная роль глубоких разломов, по которым из мантии шли флюиды, несущие тепло и рудные компоненты. Об этом свидетельствует приуроченность редкометалльных рудопоявлений и зон приразломного метасоматоза к зонам глубинных разломов. Авторы прогнозируют обнаружение проявлений эндогенного оруденения на площадях вдоль зон глубинных разломов.

Следует отметить, что предлагаемая авторами методика прогнозирования полезных ископаемых на основе построения геолого-геофизических моделей шовных зон УЩ для докембрия, несомненно, новаторская, но она нуждается, прежде всего, в дальнейшем совершенствовании применительно к конкретным площадям. Такая конкретизация выполнена для Восточного Приазовья. Можно попробовать такой же подход применить и к другим мегаблокам УЩ, но это требует детальных работ применительно к отдельным перспективным регионам.

Во всяком случае, направление указано.

Можно лишь только пожелать авторам цикла рассматриваемых монографий, чтобы их работы были оценены по достоинству геологической общественностью Украины.

1. *Геолого-геоэлектрическая модель Орехово-Павлоградской шовной зоны Украинского щита* / Н.Я. Азаров, А.В. Анциферов, Е.М. Шеремет и др. — Киев : Наук. думка, 2005. — 190 с.
2. *Геолого-геофизическая модель Криворожско-Кременчугской шовной зоны Украинского щита* / Н.Я. Азаров, А.В. Анциферов, Е.М. Шеремет и др. — Киев : Наук. думка, 2006. — 196 с.
3. *Геолого-геофизическая модель Голованевской шовной зоны Украинского щита* / А.В. Анциферов, Е.М. Шеремет, Е.Б. Глевасский и др. — Донецк : Вебер, 2008. — 305 с.
4. *Геолого-геофизическая модель Немировско-Кочеровской шовной зоны Украинского щита* / А.В. Анциферов, Е.М. Шеремет, К.Е. Есипчук. — Донецк : Вебер, 2009. — 254 с.
5. *Прогнозирование рудопоявлений редких элементов Украинского щита* / Е.М. Шеремет, С.Н. Стрекозов, С.Г. Кривдик и др. — Донецк : Вебер, 2007. — 220 с.

ОЛЕКСАНДРУ МИКОЛАЙОВИЧУ ПОНОМАРЕНКУ — 60

Олександр Миколайович Пономаренко — директор Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка (ІГМР ім. М.П. Семененка) НАН України, завідувач відділу геохімії ізотопів і мас-спектрометрії, доктор геологічних наук, член-кореспондент НАН України, заслужений діяч науки і техніки України.

Він народився 14 січня 1950 р. у с. Положаї Переяслав-Хмельницького р-ну Київської обл. Закінчив Київський геологорозвідувальний технікум (1970), геологічний факультет Київського державного університету імені Т.Г. Шевченка (1979) і прийшов на роботу в Інститут геохімії і фізики мінералів АН УРСР (нині — Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України), де працював на посадах інженера, молодшого наукового співробітника, завідувача лабораторії, наукового співробітника, провідного наукового співробітника, завідувача відділу, заступника директора з наукової роботи.

З перших днів своєї наукової діяльності молодий спеціаліст попадає в поле зору видатного вченого-геолога і геохіміка академіка НАН України М.П. Щербака, який став його безпосереднім керівником і наставником. Саме завдяки цьому науковому спілкуванню і спільній роботі розширився і сформувався науковий світогляд молодого вченого, зумовивший вибір його подальшого життєвого шляху.

У 1984 р. О.М. Пономаренко закінчив аспірантуру при ІГФМ АН УРСР, у 1988 р. захистив кандидатську дисертацію на тему "Геохронологія докембрійських образований Росинско-Тикичского району Украинского щита", а у 2003 р. — докторську дисертацію на тему "Уран-свинцева геохронологія раннього докембрію Українського щита".

О.М. Пономаренко — спеціаліст в області ізотопної геохронології та геохімії ізотопів. Він

проводить геохронологічні дослідження, спрямовані на реконструкцію ранніх етапів історії геологічного розвитку Українського щита (УЩ). Досконало опанував сучасні ізотопно-геохронологічні методи досліджень, зокрема уран-свинцевий і калій-аргоновий. У своїх роботах він широко застосовує прецизійні мінералого-геохімічні методи дослідження акцесорних мінералів.

Актуальність досліджень, які проводить О.М. Пономаренко, обумовлена необхідністю проведення міжрегіональної кореляції основних стратиграфічних підрозділів окремих геоблоків УЩ, без чого неможливе уточнення особливостей його геологічної будови. Результати його геохронологічних досліджень на основі U-Pb ізотопного датування акцесорного циркону дозволяють реконструювати етапи геологічного розвитку УЩ в археї та становлять глобальний інтерес. На основі комплексного вивчення циркону фізичними, ізотопно-геохімічними і мінералогічними методами дослідження О.М. Пономаренком удосконалена геохронологічна шкала архею УЩ, розроблена морфогенетична та ізотопно-геохімічна класифікація цирконів із його архейських утворень, встановлена природа поліфазного формування циркону в геологічних комплексах зі складною поліциклічною історією розвитку і доведена можливість виявлення відповідності окремих фаз циркону конкретним геологічним подіям.

Результати виконаних вченим досліджень використані і використовуються в Кореляційних стратиграфічних схемах Українського щита Національного стратиграфічного комітету (НСК) України і в роботах по ДГК-200 для листів Росинсько-Тікицького району УЩ. Розроблені автором методики і результати ізотопно-геохімічних і мінералогічних досліджень використовуються під час проведення

робіт з геохронологічного датування докембрійських утворень, що виконуються в ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України.

О.М. Пономаренко — автор понад 130 наукових праць, у тому числі 3 монографій. Він бере активну участь у міжнародних та вітчизняних наукових нарадах. Крім наукової, проводить плідну науково-виховну роботу як науковий керівник аспірантів. За безпосередньої участі О.М. Пономаренка у 2002 р. на базі Інституту створена кафедра цільової підготовки фахівців за спеціальностями "ізотопна геологія", "хроностратиграфія" та "геохімічні методи пошуків" для студентів геологічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка, де Олександр Миколайович читає курс лекцій. Він — один з ініціаторів створення і керівник Центру колективного користування приладами при ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України "Мас-спектрометричний центр твердофазного, газового ізотопного та мікроелементного аналізу".

О.М. Пономаренко — заступник голови Комісії з хроностратиграфії, класифікації, термінології та номенклатури фанерозою, член Архейської комісії, член Палеопротерозойської комісії НСК, заступник голови спеціалізованої вченої ради з захисту докторських дисертацій ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, головний редактор "Мінералогічного журналу", член редакційної колегії збірника наукових праць "Геохімія та рудоутворення", журналу "Записки Українського мінералогічного товариства". Останні роки О.М. Пономаренко активно працює у Президії НАН України на посаді академіка-секретаря Відділення наук про Землю.

Його особисті якості, талант ученого і організатора науки, наполегливість, активність і працьовитість вшановані високою нагородою — "Почесною грамотою Кабінету Міністрів України" (2009).

Олександр Миколайович — мудрий, терплячий і дипломатичний вихователь наукових кадрів, до якого з любов'ю і повагою ставляться учні й колеги. Він люблячий і турботливий дідусь, який багато часу приділяє вихованню онуки.

За мудрість, працьовитість і розсудливість, за вболівання за справи Інституту, за підтримку молодих науковців його шанують і поважають всі співробітники, а люблять за чуйну, добру і співчутливу душу, за те, що він з пошаною ставиться до всіх і готовий прийти на допомогу кожному — від прибиральниці до академіка.

Всі прекрасні риси людяності йому передали батьки і квітуча переяславська земля, звідки почалася його стежина, завітчана чорнобривцями і соняхами. Велика наполегливість, працездатність, цілеспрямованість вивели його на широкий шлях творчості і наукових здобутків, а яскраві риси особистості — до широким дружніх контактів з вченими і колегами України і зарубіжжя.

Своє 60-річчя член-кореспондент НАН України Олександр Миколайович Пономаренко зустрічає в розквіті творчих сил і енергії, повний ідей і планів по удосконаленню наукової і виробничої діяльності ІГМР для досягнення нових наукових результатів.

Колектив Інституту, редколегія і редакція "Мінералогічного журналу" щиро поздоровляють Олександра Миколайовича з ювілеєм, зичать йому міцного здоров'я, творчих сил, на снаги в його важкій, але важливій роботі.

Йому бажаєм сонця в кожній днині,
Щоб промінь творчості у клопотах не згас,
Здоров'я, щастя, злагоди в родині!
А у здобутках — най-найвищий клас!

*М.П. ЩЕРБАК, Л.М. СТЕПАНЮК,
В.М. ХОМЕНКО, Д.С. ЧЕРНИШ*

К 70-летию ЕВГЕНИЯ МИХАЙЛОВИЧА ШЕРЕМЕТА



Исполнилось 70 лет со дня рождения Евгения Михайловича Шеремета, известного украинского ученого, доктора геолого-минералогических наук, профессора, заведующего отделом электромагнитных методов исследований Украинского научно-исследовательского и проектно-конструкторского института горной геологии, геомеханики и маркшейдерского дела (УкрНИМИ) НАН Украины, заслуженного разведчика недр Украины.

Евгений Михайлович Шеремет родился 27 декабря 1939 г. в г. Глухов Сумской обл. в семье учителя. Отец, Михаил Карпович, преподаватель физики и математики, погиб во время Великой Отечественной войны в 1941 г. Мать, Мария Марковна, после трех лет обучения вынуждена была оставить Ленинградский университет по состоянию здоровья и проработала всю жизнь секретарем-машинисткой.

Евгений окончил среднюю школу рабочей молодежи в г. Донецк в 1957 г., работая с пятнадцати лет электросварщиком на промышленных предприятиях. В 1958 г. он поступил на геолого-маркшейдерский факультет Донецко-

го индустриального (позже политехнического) института. Серьезное знакомство с геологией произошло после третьего курса института, на первой производственной практике в Красноярском крае, в Ужурской геолого-съёмочной экспедиции, в Хасуртинской геолого-съёмочной партии, занимавшейся съёмкой листа масштаба 1 : 50 000. Здесь он прошел практику почти всех полевых геологических исследований — от маршрутной геологической съёмки до шлиховых поисков золота. Преддипломную практику Евгений проходил на плато Расвумчорр на Кольском п-ове, на разведке Хибинского апатит-нефелинового месторождения.

После окончания института в 1963 г. Евгений по собственной инициативе был распределен в Читинское территориальное геологическое управление, в комплексную геолого-съёмочную экспедицию, в Зеленоозерскую геолого-съёмочную партию. Здесь он принимает участие в геологических съёмках листов масштабов 1 : 200 000 и 1 : 50 000, проходит путь от старшего техника-геолога до геолога и начальника поискового отряда. В это же время он тесно сотрудничает с иркутским Институтом геохимии СО АН СССР.

В 1968 г. Евгений поступает в очную аспирантуру к академику Л.В. Таусону при иркутском Институте геохимии СО АН СССР. Основой его кандидатской диссертации "Геология и геохимия раннемезозойских гранитоидов Витим-Каренгского междуречья (Северо-Западное Забайкалье)" по специальности 121 — "геохимия" послужили материалы, собранные во время геологической съёмки. В 1971 г. диссертация была успешно защищена. С 1971 по 1974 г. Е.М. Шеремет работает в Институте геохимии СО АН СССР в должности младшего научного сотрудника, руководителя группы.

В 1974 г. он возвращается в г. Донецк и поступает на работу в Макеевский инженерно-строительный институт. Здесь в 1974—1976 гг. он занимает должности ассистента, старшего преподавателя, доцента на кафедре "Механика грунтов, оснований и фундаментов".

В 1976 г. Е.М. Шеремет по результатам конкурса избран на должность доцента геологического факультета Гомельского госуниверситета в Белоруссии и начинает работать на кафедре геохимии, минералогии и петрографии. С 1976 по 1983 г. он читает курсы "Геохимия", "Петрография", занимается научной работой и выполняет обязанности заместителя декана геологического факультета по научной работе.

В 1983 г. Е.М. Шеремет переходит работать в Донецкий политехнический институт на кафедру разведки месторождений полезных ископаемых. Здесь он проходит путь от доцента до профессора, читая курсы лекций "Минералогия", "Геохимия", "Петрография", "Кристаллография". Он совмещает преподавательскую деятельность с активной научной работой, итогом которой стала защита в 1988 г. докторской диссертации "Эволюция гранитоидного магматизма и его геохимические особенности в областях мезозойской и протерозойской тектоно-магматической активизации" по специальностям 04.00.02 — геохимия и 04.00.08 — петрография и вулканология. По решению ВАК СССР в 1989 г. ему было присвоено ученое звание профессора. В этот период он активно сотрудничает с учеными Чехословакии, Фрайбергской горной академии (Германия), участвует в международных конференциях (Китай — 1988 г., Германия — 1994 г.).

В 1994—1998 гг. он возглавляет отдел в Институте физики горных процессов НАН Украины в Донецке.

С 1998 г. Е.М. Шеремет работает в УкрНИМИ НАН Украины (г. Донецк), где возглавляет отдел электромагнитных методов исследования. Основное направление научных работ — петрология и геохимия, геофизические исследования, разработка технологий прогнозирования, поисков и оценки месторождений редких и благородных металлов на территории Украинского щита и Донбасса, геоэлектрические и геодинамические модели шовных зон Украинского щита и Донбасса. Им была разработана методика подсчета прогнозных ресурсов золота по комплексу геолого-

геофизических признаков, апробированная на золоторудных месторождениях Донбасса, разработаны и внедрены в практику поисковых работ технологии выделения ловушек нефти и газа неструктурного типа с помощью методов электроразведки.

В настоящее время основное направление научных работ ученого — выявление закономерностей формирования и размещения месторождений рудных и углеводородных полезных ископаемых в пределах Украинского щита и Донбасса на основе построения геоэлектрических моделей, выделение перспективных площадей для геологоразведочных работ.

Его научные интересы — петрология и геохимия, геофизические исследования, разработка технологий прогнозирования, поисков и оценки месторождений редких и благородных металлов на территории Украинского щита и Донбасса, геоэлектрические и геодинамические модели шовных зон Украинского щита и Донбасса.

Евгений Михайлович с 2004 по 2008 г. возглавлял работы, проводимые по заказу НАН Украины в области изучения глубинного геолого-геофизического строения Орехово-Павлоградской, Криворожско-Кременчугской, Голованевской, Немирово-Кочеровской шовных зон и прилегающих к ним частей мегаблоков Украинского щита (Приазовского, Среднеприднепровского, Ингуло-Ингулецкого, Белоцерковско-Среднебугского и Воыно-Подольского) методами электроразведки (МТЗ, АМТЗ).

Ему принадлежат разделы в монографиях, посвященные глубинному строению вышеупомянутых шовных зон по результатам электроразведки с помощью методов магнито- и аудиоманнитотеллурического зондирования. Результаты, полученные в ходе выполнения этой темы, позволили выявить некоторые закономерности в распределении значений геоэлектрического сопротивления в земной коре до глубины 50 км, определить особенности строения шовных зон, которые находят свое объяснение в геологических представлениях о разных условиях их формирования. Проследивание глобальных шовных структур до глубины свыше 50 км с помощью методов электроразведки позволило на основе данных об аномалиях повышенной электропроводности в земной коре предложить методику

оконтуривания перспективных на поиски эндогенного оруденения площадей.

Юбиляру принадлежит авторство более 170 научных трудов, в том числе 8 монографий, представляющих интерес для геологов, петрологов и геохимиков, занимающихся вопросами гранитоидного магматизма и его рудоносности, региональными геоэлектрическими исследованиями.

Е.М. Шеремет награжден медалью "За працю і звитягу", медалью им. В.И. Лучицкого, Почетной грамотой Президиума НАН Украины, Почетными грамотами облдержадминистрации и облсполкома Донецкой обл., ему присвоено звание "Почесний розвідник надр".

Круг его интересов не замыкается на научной деятельности. Он написал 12 художественно-литературных произведений, выпустил

в свет несколько фотоальбомов по Крыму, продолжает активно общаться с коллегами и друзьями, находит радость в общении с природой. 25 октября 2009 г. Евгений Михайлович отметил 50-летие совместной жизни со своей женой Верой Анатольевной. Пожелаем ему еще долго так держать!

Геологическая общественность Украины, коллективы Государственной геологической службы и институтов УкрНИМИ, ИГМР им. Н.П. Семененко и ИГ им. С.И. Субботина НАН Украины, редколлегия и редакция "Мінералогічного журналу" желают Евгению Михайловичу Шеремету крепкого здоровья и многих лет счастливой и плодотворной жизни.

*А.В. АНЦИФЕРОВ, А.Н. ПОНОМАРЕНКО,
В.И. СТАРОСТЕНКО, М.В. ГЕЙЧЕНКО,
Н.А. КОЗАР, С.Г. КРИВДИК, С.Н. КУЛИК*

Світлої пам'яті
ВОЛОДИМИРА АНТОНОВИЧА КАЛЮЖНОГО
(06.08.1922—24.10.2009)



Сумна звістка сколихнула наукову спільноту України ...

На 88-му році згасла свічка життя видатного українського вченого, геолога-геохіміка, доктора геолого-мінералогічних наук, професора Володимира Антоновича Калюжного.

Лауреат Державної премії УРСР у галузі науки і техніки, кавалер Міжнародної золотої медалі імені Г. Сорбі, стипендіат Державної стипендії видатним діячам науки України В.А. Калюжний був одним із засновників нової галузі геологічної науки — вчення про мінералоутворювальні флюїди, творцем всесвітньовідомої наукової школи геохімії і термобарометрії флюїдів мінералоутворювального середовища. Його внесок у розробку проблем генетичної мінералогії, петрології та геохімії ендогенних процесів неоціненний.

Після переїзду в Україну з Сибіру (1924), де 6 серпня 1922 р. у с. Буняковка Одеського р-ну Омської обл. народився Володимир, сім'я Калюжних оселилася у с. Миколаївка Бердянського р-ну Запорізької обл. Учень середньої

школи, студент геологорозвідувального факультету Дніпропетровського гірничого інституту (1939—1941, 1945—1946), учасник бойових дій Другої світової війни у складі Червоної Армії (1941—1945), студент геологічного факультету Львівського державного університету ім. Ів. Франка (1946—1949) — ось непрості віхи здобування освіти.

Трудова діяльність В.А. Калюжного, молодого випускника франкового університету з життєвим і фронтовим досвідом та бойовими нагородами, розпочалася 1949 р. у Львівському відділенні Інституту геологічних наук АН УРСР (з 1951 р. — Інститут геології корисних копалин АН УРСР, з 1963 р. і донині — Інститут геології і геохімії горючих копалин (ІГГГК) АН УРСР (НАН України), м. Львів). Потім був Львівський державний університет імені Івана Франка (1950—1955), упродовж праці в якому він підготував і успішно захистив кандидатську дисертацію на тему "Многофазовые включения в минералах (методы изучения состава и отдельные вопросы применения)" (1955). Надалі з 1955 до 2009 р. його наукова, науково-організаційна, педагогічна і громадська діяльність навіки пов'язана з колективом ІГГГК НАН України, в якому він виріс від молодшого наукового співробітника до завідувача відділу геохімії глибинних флюїдів, захистив докторську дисертацію на тему "Динамика минералогенеза на основе изучения минералообразующих флюидов (гранитные занорышевые пегматиты и рудоносные гидротермалиты Украины)" (1979), виховав не одного учня, за що одержав вчене звання професора (1984).

Підсумком наукового життя професора В.А. Калюжного стала розробка теоретичних і методичних основ нової галузі геологічної науки — вчення про мінералоутворювальні

флюїди, яке він пропонував називати мінералофлюїдологією, й обґрунтування застосування флюїдних включень у мінералах для реконструкції термобаричних і геохімічних характеристик флюїдного середовища кристалізації мінералів та їхніх парагенезисів як основи відтворення флюїдного режиму процесів мінералоутворення у літосфері.

Ученим запропоновано генетичну класифікацію включень у мінералах і розширено їхні можливості щодо збільшення точності та надійності визначення параметрів мінералогенезу, розроблено нові методи (і прилади) відтворення складу та властивостей глибинних флюїдів. Це сприяло встановленню фізико-хімічних параметрів флюїдів, з'ясуванню особливостей їхнього походження, геохімічної спеціалізації та шляхів міграції. Зокрема:

- на підставі нових даних щодо складу та *PT*-параметрів флюїдів підкорових і мантійних областей літосфери, отриманих за включеннями та газовими домішками у мінералах глибинних магматичних порід, вперше доведено, що леткі компоненти базальтових (толейтових) лав рифтових зон Світового океану — це переважно CO_2 , ізотопний склад вуглецю якого відповідає мантійному джерелу;

- вивчено розподіл у магматичному розплаві кислого складу летких компонентів, зокрема сполук з вуглецем, і поведінку кремнезему в розплаві у процесі формування гіпабісальних та ефузивних порід Закарпаття. Ці матеріали дали змогу відтворити явище закипання розплаву на відповідних етапах його кристалізації;

- створено геохімічні моделі еволюції фізико-хімічних умов формування кришталеносних, рідкіснометалевих і кварц-польовошпатових пегматитів, різного типу метасоматитів, золоторудних, полі- та рідкіснометалевих гідротермальних родовищ в Україні;

- відтворено еволюцію постмагматичного процесу для гранітних пегматитів заноришового (камерного) типу з прискіпливою деталістністю і обґрунтованістю;

- відкрито загальну закономірність формування пегматитів і гранітів середніх глибин, зокрема грейзенізованих — періодичність зміни кислотно-лужних властивостей флюїдів (відносного значення рН) на фоні закономірного зниження температури і формування відповідних парагенезисів мінералів;

- у золото-поліметалевих родовищах Закарпаття і Донбасу, рідкіснометалевих, золо-

торудних і флюоритових проявах Українського щита встановлено закономірну періодичність діяльності гідротерм золото-поліметалево-рідкіснометалевих парагенезисів, зумовлену зміною їхнього агрегатного стану, складу і термобаричних параметрів у межах конкретних значень концентрації солей та газів, температури і тиску.

Порівнюючи насиченість флюїдів вугленосними сполуками, учений виділив дві крайні гілки геохімічної (мінералогенічної) спеціалізації мінералоутворювальних флюїдів: рудопрояви поліметалів і золота, пов'язані в основному з CO_2 -водною складовою, і деякі генетичні типи золоторудної мінералізації та нафтогазові скупчення — з CO_2 — CH_4 -водною.

В осадових нафтогазоносних формаціях Львівського палеозойського прогину, Передкарпаття і Складчастих Карпат, Криму В.А. Калюжний вивчив конкретні параметри міграції вуглеводневих сполук, що дало змогу відтворити часову і просторову еволюцію агрегатного стану і складу вуглеводневих флюїдів, з'ясувати елементи латеральної і вертикальної зональності, розрахувати характеристики глибинних джерел вуглеводнів та виявити їхню роль у процесах мінерального перетворення осадових товщ.

Для кількісного аналізу газів флюїдних включень мікронного розміру і летких речовин, які знаходяться у порожнинах кристалічної ґратки мінералів, він випробував і ввів у дію оригінальні мас-спектрометричні установки, з допомогою яких вивчав форми походження летких компонентів у кристалах мінералів та інших твердих тілах. Зокрема, вперше доведено відсутність водню у флюїдних включеннях і виявлено джерела його надходження, що важливо для вирішення проблеми геохімії Гідрогену в геологічних процесах.

В.А. Калюжний запропонував низку критеріїв пошуків і оцінки мінеральної сировини за генетичними показниками, що дало змогу розробити ендегенно-вуглекислотний пошуково-оціночний метод для п'єзокварцу, коштовного каміння, рідкісних і благородних металів, а як розвиток цього методу — нову технологію локального прогнозування збагачених ділянок золоторудних полів.

Державою високо оцінено внесок В.А. Калюжного та створеної й очолюваної ним наукової школи геохімії і термобарометрії флюїдів мінералоутворювального середовища у пізнан-

ня процесів мінерало-, рудо- та петрогенезу. Визнанням досягнутого наукового рівня стало присудження йому Державної премії УРСР в галузі науки і техніки 1983 р. за цикл робіт "Теоретична і регіональна мінералогія" (у складі колективу), удостоєння Державної стипендії видатним діячам науки України (1998). Як ветеран Другої світової війни і праці він був відзначений багатьма державними нагородами за бойові заслуги та багаторічну сумлінну працю. У числі трьох перших вчених світу В. Калюжний нагороджений почесною відзнакою — Міжнародною золотою медаллю імені Г. Сорбі (1993).

Вагомою була науково-організаційна діяльність В.А. Калюжного. Йому належали ініціативи з організації та успішного проведення нарад з термобарометрії і геохімії мінерало- і рудоутворювальних флюїдів та вуглецевистих сполук. Як голова (з 1993 р.) Українського товариства дослідників флюїдних включень, яке входить до Міжнародної комісії рудоутворювальних флюїдів, він водночас тривалий час очолював секцію рудоутворювальних флюїдів Комісії мінералогії і геохімії Карпато-Балканської геологічної асоціації, був членом Ради секції з флюїдних включень у складі Проблемної ради з рудоутворення, брав активну участь у роботі геохімічної групи Комісії з проблем Світового океану при АН СРСР.

Член спеціалізованої вченої ради з захисту дисертацій, редколегії журналу "Геологія і геохімія горючих копалин", опонент численних дисертацій у нашій країні та поза її межами, рецензент і відповідальний редактор монографій і збірників наукових праць, голова Державної екзаменаційної комісії геологічного факультету Львівського державного університету імені Івана Франка — це обов'язки, якими він ніколи не нехтував.

Професор В.А. Калюжний виховав когорту відомих вчених у галузі мінералофлюїдології, серед них 2 доктори і 12 кандидатів наук, що гідно представляють українську науку на міжнародних і державних наукових форумах. Відділ геохімії глибинних флюїдів ІГГГК НАН України, який В.А. Калюжний багато років очолював, є авторитетним центром розвитку нового напрямку геологічної науки. У цій школі підготовки наукових кадрів отримували кваліфіковані консультації, проходили стажування і обмінювалися досвідом спеціалісти з усіх регіонів колишнього Радянського Союзу, а також США, Японії, Швеції, Болгарії, Польщі та інших країн.

Творча спадщина ученого становить понад 200 друкованих праць (у тому числі 7 монографій), низку з яких перекладено й опубліковано за кордоном. Вона вже стала надбанням світової та української науки.

Довгі роки Володимир Антонович Калюжний активно працював на науковому і науково-організаційному теренах, вирішуючи на високому науковому рівні фундаментальні і прикладні проблеми мінералогії і геохімії — наук, розквітові й збагаченню яких в Україні він віддав усю повноту життя.

Ученому завжди були притаманні широка ерудиція, тонке відчуття нового, принциповість і вимогливість у поєднанні з умінням створити в колективі творчу атмосферу. Чуйна, добра та порядна людина, чудовий сім'янин, творча і непересічна особистість, патріот та громадянин — таким він залишатиметься у світлій пам'яті, душах і серцях рідних, друзів, колег, усіх, хто його знав, з ним працював і спілкувався.

В.А. Калюжного поховано, за його заповітом, на Личаківському цвинтарі у Львові.

Д. ВОЗНЯК, І. НАУМКО, Ю. ГАЛАБУРДА, Г. КУЛЬЧИЦЬКА

Пам'яті ВОЛОДИМИРА СТЕПАНОВИЧА МЕЛЬНИКОВА



Мінералогічна наука, вся мінералогічна громадськість України зазнали важкої втрати — 8 лютого 2010 р. на 72-му році життя раптово перестало битися серце провідного наукового співробітника Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка (ІГМР ім. М.П. Семененка) НАН України Мельникова Володимира Степановича. Не стало авторитетного мінералога, висококваліфікованого спеціаліста в області рентгенофазового аналізу, структурної мінералогії і фізики твердого тіла, чуйного і надійного колеги, доброго сім'янина, людини великої, широї і щедрої душі.

Народився Володимир Мельников 4 серпня 1938 р. на Вінниччині, в сім'ї викладачів-біологів, однак початок свідомого життя Володи пов'язаний зі Львовом, куди незабаром переїхали батьки. Тут він закінчив геологічний факультет Львівського державного (нині — національного) університету ім. Івана Франка (1961), тут захопився науковою роботою і, як виявилось, це захоплення стало сенсом усього його життя.

Початкові наукові кроки студента, а згодом — молодого спеціаліста, пов'язані з вивченням мінералогії Норильського мідно-нікелевого родовища. Це стало темою його перших наукових статей. Невдовзі він починає пра-

цювати у проблемній геохімічній лабораторії Львівського університету, де опановує метод рентгеноструктурного аналізу, який став головним дослідницьким інструментом науковця на все життя. Його увагу привернули змішано-шаруваті силікати, і вже висококваліфікованим спеціалістом, з вагомими науковими здобутками, В.С. Мельников вступає до аспірантури при Інституті геохімії та фізики мінералів АН УРСР (нині ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України) до відділу кристалохімії і мінералогії. Під керівництвом О.С. Поваренних — у майбутньому академіка АН УРСР, він успішно захистив дисертацію на тему: "Некоторые вопросы кристаллохимии и минералогии смешаннослоистых силикатов" і здобув науковий ступінь кандидата геолого-мінералогічних наук (1974).

Залишившись після закінчення аспірантури в академічному інституті, він з головою занурюється у роботу з організації лабораторії рентгеноструктурного аналізу при відділі регіональної і генетичної мінералогії, який на той час очолював академік 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 аспекті досягла високого рівня і такою збережена у важкі роки економічного занепаду науки. Важливо, що Володимир Степанович міг самотужки виконати всі операції з налаштування приладів — від юстування до ремонту електрообладнання.

Наукова спадщина Володимира Мельникова налічує понад 400 наукових праць, написаних у співавторстві з мінералогами, петрологами, фізиками і хіміками. У половині з них його прізвище стоїть на першому місці, тобто задум статті і виклад матеріалу належали йому. Наукові інтереси вченого були надзвичайно широкими: він брався за вирішення будь-яких

проблем — від сучасного мінералоутворення на відвалах добувних підприємств до магматичного мінералоутворення у земній корі та мантії. Регіональна мінералогія, мінералогічне картування, петрологія і рудоутворення, надпровідні властивості мінералів і структура синтетичних надпровідників, алмазні плівки і надтверді мінерали, мінерали цементу і шиферу — все було для нього цікавим. У кожен проблему він глибоко вникав, часто це забирало більше часу, ніж планувалося, але завжди він виходив переможцем, просуваючись хоча б на кілька кроків вперед у розв'язанні найскладніших задач.

Та головна, постійна і глибока зацікавленість його полягала у вивченні змішаношаруватих силікатів, згодом — польових шпатів, зокрема лужних (ЛПШ). Йому вдалося встановити багато нового щодо структури ЛПШ: ступінь впорядкованості, геометричні характеристики макро- і криптодвійникових структур, орієнтація пертитів і ступінь їх впорядкованості. Все зазначене дає підстави вважати його найавторитетнішим спеціалістом в Україні з питань мінералогії ЛПШ, одним з небагатьох дослідників такого рівня у світі. До вивчення ЛПШ він повертався знову і знову, поки результати не оформились у докторську дисертацію "Кристалохімічна і генетична природа інверсійних двійників лужних польових шпатів", яку він ось-ось збирався захищати. Спеціалізована вчена рада прийняла роботу до захисту, опубліковане оголошення про майбутній захист, залишалася дрібниця — тиражування і розсилка автореферату. Поспішав, тому намагався самотужки побороти тривожний біль, відтермінувати похід до кардіолога. Допомога надійшла надто пізно!

Останні десятиліття В.С. Мельников плідно працював у галузі кристалохімії високотемпературної надпровідникової кераміки. Спільно зі співробітниками Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова та надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України він дослідив залежність критичних параметрів усіх відомих надпровідникових сполук перовськітоподібної структури від симетрії, катіонного заміщення та кисневої нестехіометрії, зокрема піонерськими виявилися отримані дані щодо кисневої нестехіометрії фази $YBa_2Cu_3O_{8-\sigma}$. Досліджуючи надпровідникові плівки вчений довів, що мозаїчність кристалів суттєво впливає на функціональні характеристики епітаксіальних плівок.

Наукові розробки Володимира Степановича не вкривались пилюкою у шухлядах. Він успішно співпрацював з геологами-виробнич-

никами, зокрема Приазовської ГРЕ. Рентгеновський експрес-метод визначення структурних характеристик мінералів і ступеня впорядкованості ЛПШ впроваджені у практику геологічних робіт як пошуковий критерій і елемент мінералогічного картування. На основі своїх досліджень Володимир Мельников створив генетичну модель Азовського цирконій-рідкісноземельного родовища. Свій досвід дослідження шаруватих силікатів він застосовував під час розв'язання деяких задач цементної промисловості, природних алмазів — для вибору технології вирощування епітаксіальних алмазних плівок.

Останнім часом Володимир Степанович був затребуваний як ніхто інший. Не перелічити наукових тем, у яких він був задіяний. В одних — керівник, у других — виконавець, співвиконавець, у третіх — консультант. Вихід ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України на міжнародну арену також відбувся за його участі. Активний виконавець спільного проекту України і Словаччини "Порівняльний мінералого-геохімічний аналіз Au-Ag-Bi-Te-Se мінералізації неовулканітів Карпатського регіону", один з організаторів міжнародної конференції "Лужні породи: петрологія, мінералогія, геохімія", що відбудеться у цьому році, присвяченої пам'яті відомого польського геолога Й. Морозевича, автор спільного російсько-українського проекту з вивчення лужних порід і карбонатитів.

Степановича, як його любовно називали у нашому відділі, не вистачатиме усім: співробітникам Інституту, науковцям інших академічних установ, геологам-виробничникам — як вченого у галузі структурної мінералогії, який міг і щиро хотів ділитись своїми глибокими знаннями з кожним, студентам — як вчителя кристалохімії, закоханого у свій предмет, доброзичливого, мудрого і простого, рідним і друзям — як дорогої людини, яка понад усе мала честь, відданість у дружбі, родинний обов'язок, постійну готовність прийти на допомогу.

Така людина як Володимир Степанович Мельников, як сказав відомий поет Костянтин Симонов, "*...не умираєт, а просто рядом быть перестаєт*". Його світлий образ, щира душа, незламний дух, розум, інтелігентність, тонкий гумор житимуть у нашій пам'яті поки живемо ми. З його наукового спадку черпатимуть не лише сучасники, а й прийдешні покоління.

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

Наші автори

Андреев Олександр Олександрович — зав. лаб. УкрДГРІ М-ва охорони навколиш. природ. середовища України, Київ

Анциферов Андрій Вадимович — д-р техн. наук, дир. УкрНДМІ НАН України, Київ

Артеменко Геннадій Володимирович — д-р геол. наук, зав. від. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Balintová Tímea — graduant student. Comenius Univ., Bratislava, Slovak Rep.

Бондаренко Сергій Миколайович — н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Брик Олександр Борисович — д-р фіз.-мат. наук, проф., зав. від. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Вишневський Олександр Анатолійович — канд. геол.-мінерал. наук, с. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Возняк Дмитро Костянтинович — д-р геол. наук, зав. від. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Войтюк Юлія Юріївна — асп. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Галабурда Юрій Андронович — канд. геол.-мінерал. наук, с. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Гейченко Михайло Валентинович — нач. від. ДГС України, Київ

Голубцов Олександр Григорович — канд. геогр. наук, н. с. ІГ НАН України, Київ

Грінченко Олександр Вікторович — канд. геол.-мінерал. наук, доц. Київ. нац. ун-т ім. Т. Шевченка, Київ

Демедюк Валентина Валентинівна — канд. геол. наук, с. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Дудченко Наталія Олександрівна — канд. біол. наук, с. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Дяченко Олена Володимирівна — пров. інж. Мед. ін-т Укр. асоц. нар. медицини, Київ

Іваницький Володимир Павлович — канд. геол.-мінерал. наук, пров. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Jeleň Stanislav — senior research scientist. Geol. Inst. of Slovak Acad. of Sci., Bratislava, Slovak Rep.

Карбівський Володимир Леонідович — д-р фіз.-мат. наук, пров. н. с. ІМФ ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ

Квасниця Віктор Миколайович — д-р геол.-мінерал. наук, зав. від. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Кислюк Віталій Васильович — нач. геологозйом. партії. Правобереж. ГЕ ПДГРП "Північгеологія", с. Фурси

Козар Микола Антонович — канд. геол. наук, гол. геолог. КП "Південукргеологія", Дніпропетровськ

Кравченко Георгій Львович — канд. геол.-мінерал. наук, пров. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Кривдік Степан Григорович — д-р геол.-мінерал. наук, зав. від. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Кулік Сергій Миколайович — д-р геол.-мінерал. наук, гол. н. с. ІГ ім. С.І. Субботіна НАН України, Київ

Куліш Євген Олександрович — д-р геол.-мінерал. наук, акад. НАН України, чл.-кор. РАН, проф., зав. від. ІГНС НАН та МНС України, Київ

Langer Klaus — dr., prof. Inst. für Angew. Geowissenschaften, Techn. Univ., Berlin, Deutschland

Мельников Володимир Степанович — канд. геол.-мінерал. наук, пров. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Митрохін Олександр Валерійович — докторант. Київ. нац. ун-т ім. Т. Шевченка, Київ

Наумко Ігор Михайлович — д-р геол. наук, зав. від. ІГіГК НАН України, Львів

Омельченко Алла Миколаївна — асп. Київ. нац. ун-т ім. Т. Шевченка, Київ

Ozdin Daniel — PhD, senior research scientist. Comenius Univ., Bratislava, Slovak Rep.

Ohashi Haruo — dr., prof. HASHI Inst. for Silicate Sci., Tokyo, Japan

Павлюк Вячеслав Миколайович — гол. геолог. Правобереж. ГЕ ПДГРП "Північгеологія", с. Фурси

Павлюк Олександра Вячеславівна — м. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Платонов Олексій Миколайович — д-р геол.-мінерал. наук, проф., пров. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Пономаренко Олександр Миколайович — д-р геол. наук, чл.-кор. НАН України, дир. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Разумов Олег Миколайович — канд. фіз.-мат. наук, с. н. с. ІМФ ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ

Розко Алла Миколаївна — н. с. ІГНС НАН та МНС України, Київ

Самборська Ірина Анатоліївна — канд. геол. наук, н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Самчук Анатолій Іванович — д-р хім. наук, гол. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Сорокіна Людмила Юріївна — канд. геогр. наук, с. н. с. ІГ НАН України, Київ

Старостенко Віталій Іванович — д-р фіз.-мат. наук, акад. НАН України, проф., дир. ІГ ім. С.І. Субботіна НАН України, Київ

Степанюк Леонід Михайлович — д-р геол. наук, заст. дир. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Стеценко Марина Євграфівна — н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Таран Михайло Миколайович — д-р геол.-мінерал. наук, зав. від. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Туренок Олег Чеславович — пров. інж. ІФХ ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Київ

Федоренко Юрій Григорович — н. с. ІГНС НАН та МНС України, Київ

Хоменко Володимир Михайлович — канд. геол.-мінерал. наук, заст. дир. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Черниш Дарія Сергіївна — канд. геол. наук, уч. секретар. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Шпак Анатолій Петрович — д-р фіз.-мат. наук, акад. НАН України, проф., дир. ІМФ ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ

Щербак Микола Петрович — д-р геол.-мінерал. наук, акад. НАН України, проф., радник при дирекції. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Янченко Віталій Петрович — асп. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

На першій стор. обкладинки: Сферичні агрегати кристалів піриту і шкаралупчасті кульки оксидів мангану в залізній руді Керченського родовища. Збільшено в тисячу (вгорі) і три тисячі (вниз) разів.

Фото з архіву Д.П. Дьоменка

