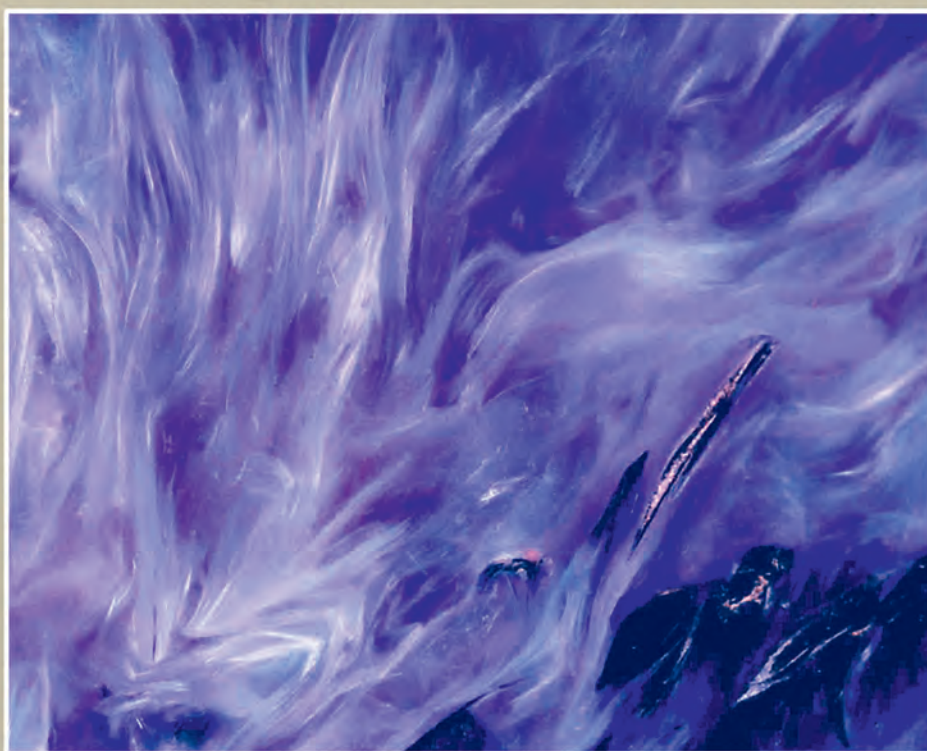


МІНЕРАЛОГІЧНИЙ

ISSN 0204-3548

MINERALOGICAL
JOURNAL
(UKRAINE)

ЖУРНАЛ



35 ТОМ
volume

1

2013

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)
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)

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)
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)
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 від 16.06.2007 р.

Друкується за постановою редакційної колегії журналу

Технічний редактор *Т.М. Шендерович*

Комп'ютерна верстка *В.Г. Веденської*

Здано до набору 18.02.2013. Підп. до друку 07.03.2013. Формат 60×84/8. Папір. офс. № 1. Гарн. Ньютон.
Друк офсетний. Умов. друк. арк. 12,32. Обл.-вид. арк. 12,53. Тираж 244 прим. Зам. 3505.

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

ТОМ 35 • 1 • 2013

СІЧЕНЬ – БЕРЕЗЕНЬ

НАУКОВО-ТЕОРЕТИЧНИЙ ЖУРНАЛ • ЗАСНОВАНИЙ У ВЕРЕСНІ 1979 Р. • ВИХОДИТЬ 4 РАЗИ НА РІК • КИЇВ



ЗМІСТ

Мінералогія

- ПАВЛИШИН В.І. Володимир Вернадський у Києві: науково-організаційна діяльність у галузі мінералогії й суміжних наук. 3
- ПОНОМАРЕНКО О.М., КУЛЬЧИЦЬКА Г.О., ЧЕРНИШ Д.С. Розвиток мінералогічних ідей Володимира Вернадського в Україні. 14
- ЛАВРИНЕНКО О.М. Взаємодія ферригідриту з речовинами-забруднювачами навколишнього середовища ДЯКІВ В.О., ПАВЛИШИН В.І., БЛИК Н.Т. Мінералогічні протектори дезінтеграції соляно-глинистих порід у процесі мокрої консервації гірничих виробок калійних родовищ Передкарпаття 24
- БЕЛЬСЬКИЙ В.М., КУЛЬЧИЦЬКА Г.О., ВОЗНЯК Д.К., ГРЕЧАНОВСЬКА О.Є. Хімічний склад аланіту як індикатор флюїдного режиму формування Анадольської "дайки" (Приазовський мегаблок Українського щита) 38
- ТАРАН М.М., КРИВДІК С.Г., ПАВЛОВА Н.Г. Оптико-спектроскопічне вивчення магнезіально-залізистих слюд із карбонатитів і ультраосновних порід чернігівського комплексу Північно-Західного Приазов'я. 50
- ФЕДОРЕНКО Ю.Г., РОЗКО А.Н., ТУРОНОК О.Ч., ДЯЧЕНКО Е.В. Использование монтмориллонит-пальгорскитовых глин IV слоя Черкасского месторождения для синтеза глинополимерных нанокмполитов 60
- 72

Геохімія

- СТЕПАНЮК Л.М., КУРИЛО С.І., БОБРОВ О.Б., ПОНОМАРЕНКО О.М., СЕРГЕЄВ С.А. Уран-свинцева радіогеохронологія за цирконом гранітоїдів Кудашівського масиву (Середньопридніпровський мегаблок Українського щита) 78

Історія науки. До 150-річчя від дня народження В.І. Вернадського

- КУЛЬЧИЦЬКА Г.О. Наукова спадщина Вернадського в епістолярному жанрі. 4. В.І. Вернадський про організацію науки і видавничої справи 88

Дискусії, критика, бібліографія

- ЧЕПІЖКО О.В., КАДУРІН В.М. Концентрація мінералогічної думки Володимира Вернадського в одному томі (рецензія на книгу "Мінералогічна спадщина Володимира Івановича Вернадського") 97

Хроніка

- ГАЛАБУРДА Ю.А. Інформація про урочисті академії у Львові і Києві з нагоди 100-річчя від дня народження академіка Євгена Лазаренка 100
- Академік НАН України М.В. БАГРОВ: науковець і громадянин (до 75-річчя від дня народження) 103

- Наші автори 106

MINERALOGICAL JOURNAL (UKRAINE)

vol. 35 • 1 • 2013

JANUARY – MARCH

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

CONTENTS

Mineralogy

- PAVLYSHYN V.I. Volodymyr Vernadsky in Kyiv: Scientific and Organizational Activities in the Field of Mineralogy and Interdisciplinary Sciences. 3
- PONOMARENKO O.M., KULCHYTSKA G.O., CHERNYSH D.S. Development of Mineralogical Ideas of Volodymyr Vernadsky in Ukraine 14
- LAVRYNENKO O.M. Interaction of Ferrihydrite with Substances-Contaminants of the Environment 24
- DYAKIV V.O., PAVLYSHYN V.I., BILYK N.T. Mineralogical Protectors of Disintegrations of Salt-Clay Rocks in the Process of Wet Conservation of Potassium Deposits Workings in the Carpathian Foredeep 38
- BELSKYY V.M., KULCHYTSKA G.O., VOZNYAK D.K., GRECHANOVSKA O.YE. Chemical Composition of Allanite as the Indicator of Fluid Regime of Anadol "Dyke" Formation (Azov Megablock, the Ukrainian Shield) 50
- TARAN M.M., KRYVDIK S.G., PAVLOVA N.G. Optical Absorption Spectroscopic Investigation of Magnesium-Iron Micaceous Minerals from Carbonatites and Ultrabasic Rocks of Chernigivka Complex of the North-West of Pre-Azov Region 60
- FEDORENKO Yu.G., ROZKO A.M., TURONOK O.Ch., DIACHENKO E.V. Use of Montmorillonite-Palygorskite Clays of the Cherkassy Deposit, Layer IV, for Clay-Polymer Nanocomposites Synthesis 72

Geochemistry

- STEPANYUK L.M., KURYLO S.I., BOBROV O.B., PONOMARENKO O.M., SERGEEV S.A. Uranium-Lead Radio-geochronology by Zircon of Granitoids of Kudashivka Massif (Middle-Dnieper Megablock of the Ukrainian Shield) 78

The History of Science. On the 150th Anniversary of V.I. Vernadsky Birth

- KULCHYTSKA G.O. Scientific Legacy of Vernadsky in Epistolary Genre. 4. V.I. Vernadsky on Organization of Science and Publishing Business 88

Discussions, Criticism and Bibliography

- CHEPIZHKO O.V., KADURIN V.M. Concentration of Mineralogical Thought of Volodymyr Vernadsky in One Volume (Review of the Book "Mineralogical Legacy Volodymyr Ivanovych Vernadsky"). 97

News Items

- GALABURDA Yu.A. Information about Memorial Honorary in Lviv and Kyiv Occasion of the 100th Anniversary of Birth of Academician Yevhen Lazarenko 100
- M.V. BAGROV Academician of NAS of Ukraine: Scientist and Citizen (on His 75th Birthday). 103

- Our Authors. 106

Национальная академия наук Украины
Отделение наук о Земле
Институт геохимии, минералогии и рудообразования имени Н.П. Семененко
Государственная служба геологии и недр Украины
Государственный геммологический центр Украины
Украинская геологическая компания
Межведомственный петрографический комитет
Национальный стратиграфический комитет

27 МАЯ – 1 ИЮНЯ 2013 г. В КИЕВЕ
В ИНСТИТУТЕ ГЕОХИМИИ, МИНЕРАЛОГИИ И РУДООБРАЗОВАНИЯ
ИМЕНИ Н.П. СЕМЕНЕНКО НАН УКРАИНЫ
ПРОВОДЯТ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКУЮ КОНФЕРЕНЦИЮ

ГРАНИТОИДЫ – УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И РУДОНОСНОСТЬ

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАБОТЫ КОНФЕРЕНЦИИ:

- Общие вопросы генезиса кислых пород
 - Эволюция гранитоидного магматизма и рудообразование
 - Петрология кислых пород
 - Геохимия кислых пород
 - Минералогия кислых пород: породообразующие и акцессорные минералы
 - Мигматиты и гранитообразование
 - Чарнокитоиды
 - Пегматиты
 - Изотопно-геохронологическое датирование гранитоидных комплексов
 - Экспериментальные исследования минералообразующих процессов в кислых породах
-

После проведения пленарных заседаний программой конференции предусмотрено проведение **геологической экскурсии** с демонстрацией в обнажениях и карьерах порфировидных гранитов *коростенского комплекса*, равномернозернистых гранитов *житомирского комплекса*, гранат-биотитовых кордиеритсодержащих гранитов *бердичевского комплекса*, винницитов, чарнокитоидов.

Рабочие языки конференции: украинский, русский, английский.
Заявки для участия в конференции просим прислать **до 1 марта 2013 г.**
Тезисы принимаются **до 10 апреля 2013 г.**

За дополнительной информацией обращаться:

Томурко Людмила Леонидовна,
старший научный сотрудник,
ученый секретарь конференции,
+38 067-870-51-82 моб.,
tomurko_ll@ukr.net

Гаценко Вера Алексеевна,
научный сотрудник,
член рабочей группы конференции,
+38 098-487-22-56 моб.,
vera185@mail.ru

Випуск присвячений
150-річчю від дня народження академіка
ВОЛОДИМИРА ВЕРНАДСЬКОГО

The issue is devoted
to the 150th anniversary of birth of academician
VOLODYMYR VERNADSKY



В.І. ВЕРНАДСЬКИЙ
(1863 – 1945)

УДК 55 (091) + 549

В.І. Павлишин

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
03022, м. Київ, Україна, вул. Васильківська, 90
E-mail: V.I.Pavlyshyn@gmail.com

ВОЛОДИМИР ВЕРНАДСЬКИЙ У КИЄВІ: НАУКОВО-ОРГАНІЗАЦІЙНА ДІЯЛЬНІСТЬ У ГАЛУЗІ МІНЕРАЛОГІЇ Й СУМІЖНИХ НАУК

Стаття присвячена 150-річчю видатного вченого-мінералога, природознавця й організатора науки академіка Володимира Івановича Вернадського. Висвітлюється розмаїта науково-організаційна діяльність В.І. Вернадського в Києві (1918—1919), скерована на створення Української академії наук і напрацювання наукових засад функціонування її геологічних осередків — кафедр, інститутів, комісій і музеїв.

Для меня и Украина, и Киев, и Украинская Академия дороги и близки, слились с моей старой личностью.

В.И. Вернадский, 1926

В.І. Вернадський був видатним мислителем і натуралістом, фундатором нових дисциплін і наукових напрямів, істориком і організатором науки [1, 13, 14, 16, 19, 25, 27—29]. Але передусім Володимир Іванович був мінералогом — "самым крупным минералогом мира" [15, с. 7]. Про це свідчить не лише найбільша частка мінералогічних праць (серед них — світового рівня монографії "Опыт описательной минералогии" [5, 6], "История минералов земной коры" [7, 8] і підручник "Минералогия" [2]) у науковій спадщині вченого [12], але й та надзвичайна його увага до всебічного вивчення мінералів. Він зумів глибоко проникнути у внутрішній світ мінералів, зрозуміти їхню природну історію, висвітлити взаємозв'язок неорганічної й органічної природи і на цих засадах створити атомістичні науки — геохімію і біогеохімію, вчення про біосферу.

Цікаво, що вже на схилі літ у доповіді "Речь на общем собрании АН СССР 30 мая 1941 г." В.І. Вернадський зізнався: "Я в старости перешел на другую специальность (мається на увазі геохімія і біогеохімія — В.П.), которой занимаюсь, правда, уже больше 30 лет, но я

минералог" [Вкладыш к дополнительному тиражу издания 2006 г.: В.И. Вернадский. Дневники. 1935—1941 : В 2 кн.].

Висока вченість плюс багатющий досвід науково-організаційної, політичної та громадської діяльності всеросійського масштабу — заснування, безпосередня робота або організація роботи численних організацій і установ [12] неймовірно ефективно стануть йому в нагоді, коли опиниться у гущі складних, заплутаних і суперечливих українських подій 1918—1921 рр. Він був ініціатором створення Мінералогічного кабінету Московського університету, де вельми продуктивно пропрацював професором близько 15 років, Комісії з вивчення природних виробничих сил Росії (КЕПС), Платиногового інституту, Інституту фізико-хімічного аналізу, Радієвої експедиції, Радіологічної лабораторії, головував у Комісії з наукових установ і наукових підприємств, сільськогосподарському вченому комітеті при Міністерстві землеробства і був членом Комісії з реформи вищих навчальних закладів при Міністерстві народної освіти, членом ЦК конституційно-демократичної партії, товаришем міністра народної освіти у Тимчасовому уряді тощо.

© В.І. ПАВЛИШИН, 2013

ISSN 0204-3548. *Мінерал. журн.* 2013. 35, № 1

3

Ще змолоду і до 1917 р. Володимир Іванович регулярно приїздив в Україну, де в Шишаках на Полтавщині збудував віллу за проектом відомого митця Василя Кричевського (на жаль, вона не збереглася).

Питання про переїзд Володимира Івановича до Києва у 1918 р. має свою особливу історію. Історик Микола Прокопович Василенко, кадет за партійною належністю, був одним з товаришів міністра народної освіти в Тимчасовому уряді, представником України в питаннях вищої школи. "У него первого — згадував В.І. Вернадський — явилась мысль о создании Украинской Академии наук У нас ... сразу создалась дорогая нам обоим дружеская связь" [20, с. 219].

У травні 1918 р. М.П. Василенко вже як міністр народної освіти в уряді П. Скоропадського запросив В.І. Вернадського, з яким зблизився ще у Петрограді, взяти участь в організації й реорганізації вищої школи, у заснуванні Української академії наук (УАН) і отримав згоду. В.І. Вернадський відповів: "... я согласен взять на себя временно председательство в Комиссии по ученым учреждениям и высшим учебным заведениям; причем выработка законопроекта об организации национальной Украинской академии наук должна быть одной из очередных задач комиссии" [17, с. 22]. При цьому вчений чітко усвідомлював, що в українській науці він є ледь чи не "единственным лицом, которое было практически знакомо с академической работой, как она проявлялась тогда в Петроградской Академии наук..." [20, с. 222]. Отже, агітація і запрошення М.П. Василенка зіграли неабияку, але, на мій погляд, не вирішальну роль у приїзді В.І. Вернадського в Україну. Основна причина — українське коріння, любов і повага вченого до України, зв'язок з якою ніколи не переривався, цікавість до її історії й традицій, успадкованих від тата і мами, які були киянами та мали сильне відчуття народності [В.И. Вернадский. Дневники. 1921—1925, с. 176]. Він розумів наявні, але належним чином не розкриті і не розтлумачені ресурсні та духовні можливості української нації, бажання брати активну участь у розвитку наукового потенціалу й розбудові майбутнього України. Пришвидшили прибуття Володимира Івановича в Україну загроза арешту ("Возможен арест — но бежать неприятно" [10, с. 31]; "Сегодня не ночевал дома" [10, с. 51]) та погір-

шення стану здоров'я (пізніше стало відомо, що це перебільшення було необхідне з дипломатичних міркувань). На рішення щодо переїзду вплинув також можливий параліч Російської академії наук, спричинений Першою світовою війною й жовтневим переворотом: "Если Академия наук будет разрушена как целое в этом вихре — переехать в Киев или Полтаву?" [10, с. 44].

Прибувши наприкінці 1917 р. до Полтави і оселившись в будинку Г.Є. Старицького (брата дружини), В.І. Вернадський швидко відчув глибину тривоги та небезпеки: "Война, революция, бесконечная масса страданий, разочарований, чувство близости смерти, крушение всего устойчивого есть неизбежные и необходимые элементы" [10, с. 54].

З Полтави Володимир Іванович приїздив до Києва зазвичай у партійних справах. У травні 1918 р. він з дружиною вирушив туди у товарному вагоні, на дорогу витрачено дві доби. У різні часи він жив у різних помешканнях, у тому числі в гімназійному будинку на Бібиковському бульварі, 14, який нині називається жовтим корпусом КНУ імені Тараса Шевченка, і на вул. Тарасівській, 10, кв. 7. З цього часу до кінця 1919 р. він не припиняв науково-організаційної роботи, скерованої на заснування УАН, її подальшу розбудову, напрацювання нових положень і законів геохімії, біогеохімії й вчення про біосферу [3, 4, 9].

Не можу не сказати декілька слів про В.І. Вернадського-громадянина, в якому текла українська кров й якого все свідоме життя хвилювало українське питання: "Русская демократия заканчивается, когда начинается украинский вопрос" — писав він. Гортаючи його "Дневники", читаємо: "Сегодня впервые для меня выяснилась острота украинского вопроса" [10, с. 22]; "Украинский вопрос сейчас начинает приобретать другую форму" [10, с. 163]. Одне з останніх висловлювань датовано 12 січня 1939 р.: "Украинский вопрос приобретает большое значение. Не сознают кругом этого" [11, с. 7] тощо.

Концептуально та історично це питання він розглянув у статті "Украинский вопрос и русское общество" [23]. Вважають, що стаття написана орієнтовно 1915 р., але опублікована лише в 1988—1990 рр. У 1918 р., знаходячись у Києві, Володимир Іванович висловився гранично точно, характеризуючи себе як "русского по культуре и всему укладу своей жиз-

ни — правда, русского вся жизнь которого непрерывно была связана и с Украиной, и с украинским освободительным движением" [23, с. 91].

Виникає питання: чи працював офіційно В.І. Вернадський в Києві, насамперед до затвердження його на посаді президента УАН? За логікою, найбільш підходящим місцем роботи для нього міг стати Київський університет Св. Володимира. Видана у 1959 р. до 125-річчя університету відома "червона" книга [18] оптимістично інформує: "В цьому зв'язку не можна не відзначити великої плідотворної діяльності геологів Київського університету, серед яких у ці роки був відомий вітчизняний вчений В.І. Вернадський, який читав у 1918 р. в університеті курс геохімії" [18, с. 470]. Далі читаємо: "Не можна не відзначити і те, що у приміщенні тодішньої 15-ої аудиторії Київського університету в 1918 р. академік В.І. Вернадський зробив свою першу доповідь про геохімію "живої речовини", яка знаменувала собою початок становлення нової важливої галузі — біогеохімії і формування нового фундаментального наукового поняття — біосфери. До речі, в експериментальних роботах, що в зв'язку з цим були поставлені тоді В.І. Вернадським, активну участь брали студенти-природничники Київського університету, а самі роботи велися на лабораторній базі університету" [18, с. 471]. Відомо також, що Володимир Іванович користувався бібліотекою Київського університету та провів чимало засідань Комісії для вироблення законопроекту для заснування УАН (далі Комісія) у музеї мистецтв при університеті або в кабінеті ректора університету.

Наведені факти та міркування, хоча і не є прямими документами, схиляють до думки, що В.І. Вернадський міг бути професором Київського університету. У роки перебування Володимира Івановича в Києві ректором Київського університету був професор Є.В. Спекторський, колишній декан юридичного факультету, попечитель Київського учбового округу. У його виданій в еміграції книжці "Столетие Киевского университета Св. Владимира" (1935), у розділі "Академическая работа университета" є такі рядки: "Среди геологов выделились ...Н.И. Андрусов, который создал целую школу в лице Баярунаса, Личкова, Савченка и других, а также П.Я. Армашевский ..., преподававший минералогию и подготовив-

ший к занятию кафедры по этой специальности проф. Безбородька, Л. Крыжановского и В.И. Лучицкого, сына киевского историка" [26, с. 37]. Як бачимо, прізвища В.І. Вернадського серед геологів Київського університету ректор не називає. Натомість Є.В. Спекторський згадує В.І. Вернадського в інших місцях книги у дещо іншому (не геологічному) контексті, наприклад: "В период от марта 1918 года до февраля 1919 г. над университетом Св. Владимира висела опасность украинизации. Но ему удалось сохранить свой русский характер. Этим он в значительной степени обязан как академику В.И. Вернадскому, который в качестве председателя комиссии по делам высшего образования направил энергию украинцев в сторону Украинской академии наук и Украинского университета в Киеве ..." [26, с. 65].

В.І. Вернадський був добре знайомий з Є.В. Спекторським, членом Комісії, але порізно його характеризував — і позитивно, і негативно: "Утром большой разговор со Спекторским о пансионе Левашовой и помещении Академии. Удивительный человек Спекторский — умный и в то же время собирает сплетни со всего города и действует на их основании. В мысли его нет ясности..." [10, с. 174], "Оба они и Малинин, и Спекторский, не будут на месте и могут наделать много зла, бюрократизируя школу" [10, с. 190]. Не виключено, що колишній ректор Є.В. Спекторський свідомо не вписав В.І. Вернадського в історію Київського університету.

Так чи інакше, був чи не був В.І. Вернадський професором Київського університету Св. Володимира — питання відкрите. Точна відповідь на це питання була в архівах університету, які згоріли під час Другої світової війни.

Пропозиція міністра-професора М.П. Василенка і згода В.І. Вернадського про створення під його головуванням двох комісій (для вироблення законопроекту про заснування УАН і з діяльності наукових закладів і вищої школи) спонукали Володимира Івановича до роздумів: "Все больше вдумываюсь в создание большого центра в Киеве, воспользовавшись благоприятной политической конъюнктурой. Даже если не удастся провести — надо проводить. Обычно из всего этого всегда что-нибудь выходило, и никогда нельзя знать результата. Не надо знать результат, а надо знать то, что хочешь получить. Написать записку об Ук-

раинской академии наук: 1. Национальная библиотека при Академии... 2. Научно-исследовательские институты: Геологический комитет, Географическая карта, земледельческая и почвенная карты. Необходимо немедленно выработать план. Отдел истории искусств... Опытные учреждения в связи с богатствами Юга. Из людей: Науменко, М. Грушевский, Багалеи, Оппоков, Высоцкий, Лучицкий, Тутковский. Необходимо поездка в Харьков, Одессу, Екатеринослав. Связь с Крымом" [10, с. 86]. Врешті-решт у нього викристалізувалась думка про майбутню УАН як потужну дослідницьку установу (а не як товариство вчених), вибудовану з врахуванням досвіду світової науки.

Розпочалася широкомасштабна практична робота, у тому числі пошук у київському науковому середовищі кандидатур для формування Комісії й подальшої підготовчої роботи з вироблення концепції організації УАН, її структури, установ, статуту. Досить швидко з'ясувалося, що Київський університет Св. Володимира, тоді провідний центр освіти, науки та культури в Києві, не спроможний, на думку В.І. Вернадського, цілком вирішити всі кадрові проблеми. Мусили запрошувати вчених із-поза меж Києва — Москви, Харкова, Львова.

Минуло не багато часу і перший історично вагомих крок, незважаючи на опозицію провідних членів Українського наукового товариства, зроблено — при Міністерстві народної освіти та мистецтва створена представницька Комісія для вироблення законопроекту по заснуванню Української Академії наук у Києві (голова — академік РАН В.І. Вернадський, секретар — професор В.Л. Модзалевський). Її остаточно оформлені ідеї, синтезовані на 23 засіданнях Комісії, Володимир Іванович оголосив у промові "В справі заснування Української Академії наук" на першому засіданні Комісії 9 липня 1918 р. Він, зокрема, констатував: "При создании Украинской Академии наук необходимо считается с тем, что стоящая на таком уровне работа Украинской Академии наук, помимо своего мирового значения, должна удовлетворять важным: 1) национальным, 2) государственным и 3) местным жизненным требованиям" [24, с. 267]. При УАН, за В.І. Вернадським, слід створити відповідні наукові установи, в тому числі Інститут мінералогічний (з прикладним відділенням).

Робота Комісії добігала кінця: 23 липня 1918 р. В.І. Вернадський у "Доповідній записці П. Скоропадському про роботу Комісії для вироблення законопроекту, Національної бібліотеки та вищих шкіл та про необхідність виділення приміщень для новоутворюваних установ" наголошує: "Занятия образованных при министерстве народного просвещения, находящихся под моим председательством двух комиссий — одной по выработке законопроекта об основании Украинской Академии наук в Киеве и другой — по высшей школе и научным учреждениям, находятся в такой стадии, когда является необходимость заботиться о проведении в жизнь их решений. Так, в заседании 22 июля 1918 г. окончательно выработан в Комиссии по высшей школе законопроект о создании в Киеве Державного украинского университета, а в заседании 20 июля академической комиссии прошло решение об основании Национальной библиотеки Украинской державы. В то же время дело о создании Украинской Академии наук продвинулось настолько, что в течение ближайшей недели является необходимость приступить к составлению ее статута ..." [17, с. 142].

Варто звернути увагу на оперативність діяльності В.І. Вернадського — ввечері 22 липня законопроекти були готові, а вранці 23 липня вони вже лежали на столі П. Скоропадського.

П.Я. Стебницький, який заступив М.П. Василенка на посаді міністра, довів до кінця справу створення УАН у Києві. 14 листопада 1918 р. гетьман П. Скоропадський затвердив ухваленій Радою міністрів Української держави "Закон про заснування Української академії наук". Цього ж числа видано наказ Гетьмана по міністерству народної освіти та мистецтва про затвердження первісного складу УАН з 12 дійсних членів Академії, серед яких по Відділу фізико-математичних наук призначено дійсними членами двох геологів — академіка РАН В.І. Вернадського і професора Київського університету Св. Володимира П.А. Тутковського. 27 листопада 1918 р. у приміщенні Українського наукового товариства по вул. Велика Підвальна, 36 (нині Ярославів Вал, 36) відбулося перше установче Спільне зібрання УАН, на якому одногосно таємним голосуванням обрано Голову-президента УАН В.І. Вернадського та її Неодмінного секретаря А.Ю. Кримського. Цікавий такий збіг —

цього ж дня, тобто 27 листопада 1918 р. народився майбутній багаторічний й нинішній президент Національної академії наук України академік Б.Є. Патон.

Ось на такому, стисло окресленому нами науковому, політичному й кадровому тлі, В.І. Вернадський здійснював науково-організаційну діяльність в галузі геології, яку нижче висвітлено на підставі аналізу здебільшого опублікованих архівних документів, матеріалів і щоденників В.І. Вернадського.

Паралельно, практично щодня, Володимир Іванович готувався й час від часу читав лекції з геохімії й біогеохімії студентам, досліджував і висвітлював проблему живої речовини. На сторінках його "Дневников" часто читаємо: "Работаю очень хорошо над живым веществом"... [10; 6.III.1918, с. 55]; "Все эти дни работаю над живым веществом. Все более углубляюсь. Удивительно, как все время при чтении и при обдумывании — нахожу новое в том, что казалось давно уже исчерпано мыслью ..." [10, 12.III.1918, с. 57]; "Вчера вечером делал доклад о значении живого вещества в геохимии в политехническом институте ..." (в Єкатеринодарі — В.П.) [10, 5.01.1920, с. 202].

На засіданні Комісії для вироблення законопроекту про заснування УАН у Києві № 17 [17, с. 57] В.І. Вернадський доповів, що підкомісія з організації фізико-математичного відділу постановила внести в Статут Академії перелік необхідних наукових установ, у тому числі: Геологічний комітет, який підпорядкований Міністерству торгу, але знаходиться у зв'язку з Академією, Музей мінералогічний з лабораторією, Музей геологічний і палеонтологічний. Ця постанова принципово важлива, оскільки в межах тодішньої України функціонували лише навчального призначення Мінералогічні кабінети (музеї), але поза ними не було жодного геологічного і мінералогічного осередку, в тому числі музею.

У "Записці В.І. Вернадського до Комісії для вироблення законопроекту про організацію Музею та Інституту мінералогії при УАН", написаній українською мовою (липень-серпень 1918 р.), йдеться про важливі новаторські для України організаційні ідеї [17]. Насамперед він наголошує, що Мінералогічний музей повинен будуватися з двох найтіснішим чином взаємопов'язаних між собою установ — власне Музею й Мінералогічного інституту, які

однак мають різні завдання, відрізняються науковою працею і методами її організації. Далі Володимир Іванович пояснює, що такий поділ спричинений сутністю самої мінералогії — природничо-історичної науки, тісно пов'язаної з хімією і фізикою. Її зв'язок з першою із них мабуть більший, ніж з будь-якою іншою науковою дисципліною. Мінералогія і народжена нею геохімія являють собою, за В.І. Вернадським, хімію земної кори. Згадаємо, що у своїх відомих мінералогічних монографіях він писав: "Она (мінералогія — В.П.) имеет своей задачей изучение как продуктов природных химических процессов, так и самих процессов", "По этим продуктам и по их сочетанию он (мінералог — В.П.) восстанавливает образовавший их и вызвавший их сочетание химический процесс и его условия". Таке розуміння сутності мінералогії адекватно віддзеркалюється в її методології. Фізичні та хімічні методи дослідження мінералів просякають всю працю мінералога. Вони обіймають її з двох боків: з одного — це вивчення мінералів як природних тіл, їх ідентифікація лягає в основу мінералогічної роботи, вводить мінералогію в царину описового природознавства і цілковито зводиться до їхнього фізичного (кристалографічного) вивчення та точного хімічного аналізу; з іншого боку, тлумачення про походження (генезис) мінералів якнайтісніше пов'язується з фізичною хімією й науковими хімічним і фізичним експериментом. Водночас обсерваційна робота в полі, необхідність мати якомога багатший порівняльний матеріал щодо мінералів з різних місцевостей й різного походження, не дозволяють відокремити Мінералогічний інститут від Мінералогічного музею. Обидва ці відділи повинні бути якнайтісніше злучені, а їхня робота провадитися у тісному контакті.

"Одним із найголовніших завдань Українського мінералогічного музею — продовжує В.І. Вернадський — повинно бути вивчення мінералогії України" [17, с. 84], оскільки в мінералогічному відношенні Україна фактично не вивчена. Лише для Волині та повітів Таврії, що ввійшли до складу України, на той час були, хоча й неповні, списки мінералів, а решта української території мінералогічно не досліджувалася. Навіть Кривий Ріг і манганові руди Наддніпрянщини належним чином не були вивчені. Тому "першим завданням Музею повинно бути — далі зазначає В.І. Вер-

надський — видання мінералогії України" [17, с. 84]. Для досягнення цієї мети Музей мусить оперативно зібрати мінералогічний матеріал, мати відповідні засоби для екскурсій й експедицій, достатнє число мінералогів і каталогізаторів, а також мати у своєму розпорядженні картковий каталог мінералів України, який постійно буде поповнюватися й вдосконалюватися.

Разом з тим, для будь-якої топографічної роботи — підсилює В.І. Вернадський — неминуче слід мати порівняльний мінералогічний матеріал для напрацювання і вдосконалення класифікації мінералів. Тому доцільно нагромаджувати матеріал із дуже далеких місцевостей. Наприклад, для того, щоби розібратися в мінералах мангану Наддніпрянини, слід вивчати манганові мінерали Кавказу та Індії. З огляду на це, Мінералогічний музей обов'язково мусить мати якомога повніший матеріал зі всієї земної кори. Звичайно, повнота цих розділів музею буде меншою від українського розділу, в якому повинен бути сконцентрований весь мінералогічний матеріал надр України. Зрозуміло, що зібрати матеріал зі всієї земної кори неможливо, але все-таки музей повинен бути по змозі якнайповнішим.

Та не лише з цього погляду — розвиває думку В.І. Вернадський — у музеї треба мати якнайповніший мінералогічний матеріал з регіонів, що знаходяться поза межами України: Національний музей повинен давати змогу вести на території України наукову працю в царині описового природознавства. Для цього він має посідати видне місце за повнотою колекцій й давати змогу, не виїжджаючи з України, діставати відповідь на всі питання, які виникають в процесі природничо-історичного дослідження.

Створення такого Музею, на думку В.І. Вернадського, надзвичайно актуально ще й тому, що Україна стоїть перед необхідністю використання природних ресурсів. І хоча в мінералогічному відношенні багатства України не такі-то вже великі та вимагають дуже обережного ставлення, все ж вони відіграватимуть велику роль в її економічному житті. До того ж ми їх не дуже ґрунтовно знаємо, оскільки вивчені вони недостатньо. Тому при музеї повинен бути *відділ прикладної мінералогії*, в якому будуть зібрані всі корисні мінерали та руди України: глини, торф, вугілля, сіль, залізо,

манган, графіт, фосфорити тощо в порівняльному сенсі з продуктами всіх типів, відомих на всій земній кулі.

Нарешті, третім розділом Музею повинна бути — зазначає В.І. Вернадський — збірка (колекція) метеоритів. В Україні маємо їх гарні колекції в університетах, насамперед Одеси та Харкова. Для розвитку цього розділу музею В.І. Вернадський пропонує утворити центр роботи зі збору та вивчення метеоритів: треба оперативно зібрати цей матеріал для майбутнього, бо, якщо це не буде зроблено, він пропаде раз і назавжди.

Перед тим як перейти до викладу іншої частини "Записки В.І. Вернадського", присвяченій дещо іншій темі, зазначимо таке: вперше в Україні Володимир Іванович як професійний музейник і мінералог широкого профілю всебічно обґрунтував наукову та прикладну доцільність створення в УАН Національного мінералогічного музею, сформулював основне його завдання і висвітлив трисхідчасту структуру. Прийде час і ця ідея В.І. Вернадського буде втілена в життя, яке дещо скорегує зміст, структуру та завдання мінералогічного відділу Національного природознавчого музею НАН України.

"Цілком другий характер повинен мати — продовжує В.І. Вернадський — сполучений з музеєм Мінералогічний інститут, уряджений відповідно до вимог, які ставляться до дослідних фізичних та хімічних інститутів" [17, с. 85]. Отже, мова йде, як зазначено вище, про "Мінералогічний інститут, оснований на фізиці та хімії", який повинен мати змогу отримувати якнайвищі й якнайнижчі температури, термостати, мати приміщення, освітлені однорідним світлом, постійний та змінний струм, можливість змінювати тиск під час хімічних реакцій, магнітні та електричні поля, вольтові дуги, устаткування для роботи з газами, шліфування та розрізування мінералів, гірських порід і для роботи з рентгенівським промінням і радіоактивністю. Для такого інституту повинен бути збудований окремий будинок, який сам по собі стає мовби науковим апаратом.

В.І. Вернадський пропонує таку структуру інституту: 1) відділ для хімічного аналізу та синтезу; 2) відділ для розділення мінералів різними млинами, електричним і магнітним шляхом і шляхом капілярним; 3) відділ для мікроскопічної роботи; 4) кристалграфічний

й кристалофізичний відділ; 5) відділ електро-скопичний; 6) відділ радіоактивний; 7) термічний відділ. Володимир Іванович обминає фотографічний відділ, оскільки тоді був намір утворити в УАН Фотографічний інститут.

Зрозуміло, що організація Мінералогічного інституту — справа дорога й складна, потребуватиме великих і дорогих приладів і пристроїв, але це треба зробити, оскільки на території України немає жодного такого інституту. Найбільші аналогічні установи є у Відні та Москві. "Очевидна річ, — завершує В.І. Вернадський, — завдяки величезному практичному-державному й господарському значенню мінералогічних дослідів, життя повинно викликати раніше чи пізніше утворення такого ж інституту й в межах України" [17, с. 86].

Прошло 50 років і ми із задоволенням констатуємо, що в Києві, практично за настановами В.І. Вернадського і завдяки старанням багаторічного віце-президента Академії наук УРСР академіка М.П. Семененка, був створений Інститут геохімії і фізики мінералів АН УРСР (нині Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України), в якому розквітла теоретична, регіональна, генетична, експериментальна і прикладна мінералогія. Світове визнання отримали наукові школи Інституту — регіонально-мінералогічна Є.К. Лазаренка (сучасні лідери — В.І. Павлишин і О.І. Матковський) і кристалохімічна школа О.С. Поваренних, у якій поступово виокремилася школа з фізики мінералів (І.В. Матяш, О.М. Платонов, А.М. Тарашан).

Наприкінці 1918 р. В.І. Вернадський з властивим йому завзяттям продовжує, незважаючи на ненайкраще здоров'я і втому, інтенсивно й широким фронтом працювати, найбільше як голова вже не раз згадуваної Комісії. Для прикладу наведемо результат роботи лише одного засідання Комісії, яке відбулося 11 вересня 1918 р. в кабінеті ректора університету, журнал № 19 [16, с. 65, 66, 126—140]. На засідання прибули: голова Комісії — академік В.І. Вернадський, члени — професори Д.І. Багалій, М.Ф. Кашенко, Й.Й. Косоногов, А.Ю. Кримський, Г.Г. Павлуцький, Є.В. Спекторський, О.В. Сперанський, С.П. Тимошенко, Е.К. Тимченко, М.І. Туган-Барановський, П.А. Тутковський, а також С.Л. Франкфурт і секретар Комісії В.Л. Модзалевський. На порядку денному шість питань, з яких є одне

найголовніше — заслухати "Записку.." підкомісії про організацію фізико-математичного відділу Академії. "Записка.." досить великого обсягу (11 с.). Ми зацентруємо увагу лише на кількох цікавих для нас позиціях.

1. Фізико-математичний відділ ділиться назагал на дві частини (два класи): а) теоретичне природознавство, яке, відповідно, охоплює всі кафедри природознавства й математики, в тому числі кафедру мінералогії (керівник В.І. Вернадський) й кафедру геології (керівник П.А. Тутковський); б) прикладне природознавство.

2. Десять галузей знання, які повинні бути постійно представлені в Академії, — це такі: Математика, Механіка, Астрономія, Фізика, Хімія, Геологія, Мінералогія, Ботаніка, Зоологія, Географія.

Як бачимо, науки про Землю представлені трьома дисциплінами — геологією, мінералогією та географією.

Тепер поміркуємо в контексті сучасної політики ВАК України, яка неправомірно скасувала (на протигагу Росії) ступені кандидата та доктора геолого-мінералогічних наук, замінивши їх, відповідно, ступенями кандидата (доктора) геологічних наук. Чиновники проігнорували думку В.І. Вернадського про тлумачення сутності неорганічної природи Землі, а саме: будь-які геологічні побудови нічого не варті без речовинного наповнення дискретними частинками Землі (мінералами), які вивчає мінералогія. Тому не випадково учні В.І. Вернадського О.Є. Ферсман і Д.І. Щербаков ще за радянських часів обґрунтували необхідність надання ступенів кандидата/доктора саме геолого-мінералогічних наук.

3. Насправді, якщо детальніше придивитися до розгалуження природознавчих дисциплін, побачимо, що розширений перелік наук перевищує 40. Сюди, зокрема, під № 12 потрапляє геохімія, але чомусь під титулом "Хімія" (ця помилка у вишах призводила до серйозних негативних наслідків), № 17 — геологія, № 18 — палеонтологія, № 19 — мінералогія і петрографія, № 20 — кристалографія, № 41 і 42 — геофізика.

4. Відкрити при відділі фізико-математичних наук низку дослідних інститутів та інших наукових установ, які запропоновані й обґрунтовані у відповідних "Записках" вчених, наприклад у викладеній вище "Записці ..." В.І. Вернадського про створення Мінералогічного

музею з Мінералогічним інститутом. До цього додається, ймовірно, за пропозицією П.А. Тутковського, геологічний та палеонтологічний музеї.

5. При Міністерстві торгу й промисловості вже постав Геологічний комітет, найближчим завданням якого є вивчення родовищ корисних копалин і складання геологічної мапи України. Комітет цей, за проектом Комісії, повинен знаходитися при УАН.

Окрім того, незалежно від Геологічного комітету, у "Записці про відділ фізико-математичних наук" належне місце відведено прикладному природознавству — запропоновано організувати 15 прикладних кафедр, у тому числі кафедру "Прикладної геології й мінералогії".

Торкнемося детальніше питання про доцільність створення в УАН кафедри "Прикладної геології й мінералогії", на яку покладається чимало завдань. Насамперед це розробка питань, які стосуються практичного використання рудних і нерудних корисних копалин, вивчення напрацювань мінералогії, петрографії й фізичної геології, що мають прикладне значення. Увагу слід зосередити на першорядному питанні — з'ясуванні походження кожного корисного мінералу. Тому вивчення корисних копалин не повинно обмежуватися дослідженням їх родовищ у полі й обробкою зібраного матеріалу в кабінетах і лабораторіях, а обов'язково супроводжуватися штучним отриманням відповідних мінералів у лабораторіях, яке часто дає блискучі результати. "Звідси випливає, — зазначається у "Записці" — що "Кафедра прикладної геології й мінералогії" при Українській Академії наук повинна бути обставлена так, щоб була повна спромога проводити такого роду дослідження" [17, с. 135]. Приділено також увагу завданням кафедри, що стосуються дослідження тих геологічних процесів, які так чи інакше відбиваються на житті людини, наприклад, процесів вивітрювання, зсувів, мінеральних джерел, явища розмиття, переміщення, руйнування, землетрусів тощо.

Щоби розв'язувати ці питання, кафедра повинна створити кабінет з приладами для всебічного дослідження мінеральних тіл і лабораторію, в якій би ці тіла аналізувалися хімічно. Крім того, ця лабораторія мусить бути пристосована для штучного відтворення умов формування корисних копалин — реалізації мо-

дельного експерименту. У зв'язку з цим Кафедра прикладної геології й мінералогії буде зобов'язана знаходитися в тісному контакті з трьома установами УАН — Кафедрою мінералогії, Мінералогічним музеєм і Мінералогічним інститутом. Дослідження загальногеологічних процесів, що впливають на життя людини, тісно зближує її з Кафедрою геології й Геолого-палеонтологічним музеєм. Нарешті, дослідження родовищ корисних копалин, зокрема, розробка питань, пов'язаних з гідрогеологією, вимушує Кафедру прикладної геології й мінералогії мати особливо тісний зв'язок з Геологічним комітетом. Не можна також не відмітити, що через ґрунтознавство вона зближуватиметься з кафедрами сільського господарства.

Такою була прогресивна концепція В.І. Вернадського і його Комісії щодо започаткування і розвитку в Україні прикладних геологічних наук. У ній багато новацій, зокрема варто наголосити на ролі експерименту у наукових дослідженнях, якій В.І. Вернадський приділяв значну увагу. Це, у свою чергу, призвело до виділення експериментальної мінералогії та потужної індустрії створення штучних кристалів.

Перший звіт УАН мав таку назву: "Перший піврік існування Української Академії наук та начерк її праці до кінця 1919 р." (травень 1919 р.) [17]. Усі три відділи Академії — зазначається в документі — являють собою єдину органічну суцільність і доповнюють один одного; коли Другий відділ (фізико-математичний) має своїм об'єктом природу, Третій — склад соціально-економічного життя народу, то Перший відділ (історико-філологічний) — його духовне життя й культуру.

Зрозуміло, що розруха, зміна уряду та громадянська війна не сприяли розбудові УАН. Можна стверджувати, що вона розвивалася не завдяки, а всупереч політичній ситуації. В ці буремні дні В.І. Вернадський як геолог робить ще один важливий крок, скерований на об'єднання наукових сил України — засновує Комісію з вивчення природних багатств України, роботу якої зкоординував з роботою КЕПСa. До роботи в цій Комісії запрошено 30 різнофахових вчених, у тому числі п'ять академіків, п'ять геологів — В.І. Вернадського, П.А. Тутковського, І.І. Гінзбурга, Б.Л. Лічкова, В.І. Лучицького. Вони планували скласти та підготувати до друку збірник "Природні

багатства України". При Комісії засновано низку секцій, які одразу розпочали складати програми наукової праці і готувати задуманий збірник. Активно запрацювала геологічна секція під головуванням В.І. Лучицького, яким засновано серію "Матеріали з геології України", — було підготовлено до видання майже 200 друкованих аркушів.

На превеликий жаль, політична ситуація у Києві, особливо з появою в місті денікінців, украй ускладнила роботу УАН. Володимир Іванович у щоденнику занотує: "Гибнет Академія, на которую потрачено много усилий. Но у меня нет горького чувства, я отношусь ко всему этому спокойно, ибо я чувствую, что след, ею оставленный, не пропадет и она свое дело сделала" [10, с. 162]. Учений намагався всіма засобами врятувати УАН у її первісному вигляді, двічі їздив на переговори до Ростова-на-Дону в ставку генерала А.І. Денікіна, але отримати необхідне рішення не пощастило. Ростов і Київ роз'єднали фронти, повернення до роботи в УАН стало неможливим і В.І. Вернадський волею долі в січні 1920 р. опинився у Криму.

Вище неодноразово зазначалося, що В.І. Вернадський, перебуваючи в Києві, практично щоденно, паралельно з організаційною роботою, працював над проблемами геохімії, біогеохімії й біосфери [3, 4, 9].

Недавно (початок ХХ ст.) створена В.І. Вернадським (спільно з О.Є. Ферсманом і В.М. Гольдшмідтом) нова наука геохімія* ще не мала усталеної структури й чіткої дефініції.

В.І. Вернадський визначив геохімію як науку, що вивчає хімічні елементи (атоми) земної кори та наскільки це можливо — всієї планети. Вона вивчає їхню історію, розподіл і рух у просторі та часі, їхні генетичні співвідношення. З притаманною йому цілеспрямованістю він у Києві завершив оригінальний курс лекцій з геохімії, який читав у Київсько-

му (1918) і Таврійському університетах (1920). Згодом оновлений курс прочитано в університетах Петрограда, Праги, Парижа (Сорбонна, 1922—1924). Вперше курс геохімії як книгу опубліковано французькою мовою в Парижі (1924). У вересні 1924 р. Володимир Іванович надіслав книгу "Геохімія" до УАН та додав супровідний лист, написаний українською мовою. У ньому є такі рядки: "Досилаю до Академії свою нову книжку "La geochimie". Ця праця зв'язана з Академією, бо я почав її організувати у Києві і мріяв, що закінчу її в Українській Академії. Трапилося інакше" [24, с. 306].

Дослідження живої речовини та створення В.І. Вернадським біогеохімії — нової великої галузі геохімії, яка вивчає вплив життя на геохімічні процеси, по-новому поєднує науки про життя з геологією і науками про атоми — повним ходом здійснювалося в Києві у 1918—1919 рр., хоча відомо, що розпочав він цю роботу в Полтаві ще в 1916 р. Саме в Києві було розпочато новий, експериментальний, етап наукової роботи. Учений створив першу в світі біогеохімічну лабораторію, результати досліджень якої показали (підтвердили), що живі організми відіграють надзвичайно вагомую роль у геологічних процесах, тож істотно впливають на загальний вигляд Землі, насамперед її біосфери. Народилося нове поняття — автотрофічність організмів. Граніти, за В.І. Вернадським, — це "минуле біосфери". Сформульовано щонайменше два важливі для біогеохімії й мінералогії висновки: живій речовині властива хімічна активність, жива речовина істотно впливає на процеси мінералоутворення [21, 22].

У літні місяці В.І. Вернадський часто бував на Дніпровській біологічній станції, що поблизу с. Старосілля (звідси її друга назва — Старосільська). Там він кількісно досліджував живу речовину у тісній співпраці зі студентами, молодими фахівцями, передовсім біологами, серед яких були майбутні творець теорії синтетичної еволюції Ф.Г. Добржанський, видатний ботанік академік М.Г. Холодний.

Непересічне науково-прикладне значення має стаття В.І. Вернадського "Про участь живої речовини в утворенні ґрунтів", написана в Полтаві-Києві у 1918—1919 рр., але опублікована лише в 1984 р. У ній Володимир Іванович на підставі результатів експериментальних досліджень, у тому числі на Дніпровській біо-

* Термін "геохімія" запровадив у 1838 р. в науку не Ф. Кларк, як дехто вважає, а швейцарський хімік німецького походження К.Ф. Шенбейн (1799—1868). "... время его идей — потом назначив В.І. Вернадський — пришло лишь в ХХ веке через десятки лет после его смерти, и тогда возродилось и плотью облеклось созданное им слово (геохимия — В.П.) для выражения новой геологической науки" [3, с. 15].

логічній станції, проаналізував функціональну роль і форми впливу живої речовини на ґрунтоутворення, дав розгорнуте визначення "живої речовини", висвітлив значення біогеохімічного круговороту в ґрунтах.

Дев'ятнадцять місяців життя й діяльності В.І. Вернадського в Києві — це насамперед титанічна праця, яка освятила надзвичайно складний період (1918—1919) історії України. Під його керівництвом засновані Українська академія наук [25] і перші життєво необхідні геологічні осередки, що через історичні обставини реально виникли в Україні у формі академічних інститутів і музеїв вже після від'їзду Володимира Івановича з Києва. Але й надалі академік В.І. Вернадський високо цінив своє звання академіка АН УРСР і ніколи не поривав з УАН, оскільки: *"Для меня и Украина, и Киев, и Украинская Академия дороги и близки, слились с моей старой личностью"* [24, с. 307].

Післямова. Минуло 150 років від дня народження першолюдини планети — Володимира Івановича Вернадського — реформатора старої й розробника нової мінералогії, фундатора геохімії, біогеохімії та радіогеології. Глибинне осмислення речовинних дисциплін, напрацювання фундаментальних принципів взаємодії людини та каменю, суспільства та природи привели його до геніального відкриття — створення вчення про біосферу та ноосферу.

Багато сучасних українських проблем, у тому числі політичних і земельних, неможливо успішно вирішити, не звернувшись до творчості В.І. Вернадського. Ось чому інтерес до його наукової спадщини в Україні, як і у всьому світі, не слабшає, а зростає.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Баландин Р.* Вернадский : жизнь, мысль, бессмертие. — М. : Знание, 1979. — 176 с.
2. *Вернадский В.И.* Минералогия. — 3-е изд., перераб. и доп. — М. : Т-во "Печатня С.П. Яковлева", 1912. — 526 с.
3. *Вернадский В.И.* Очерки геохимии. — 4-е (2-е рус.) изд. — М.-Л. : Горгонефтегиздат, 1934. — 380 с.
4. *Вернадский В.И.* Биогеохимические очерки. 1922—1932 гг. — М.-Л. : Изд-во АН СССР, 1940. — 250 с.
5. *Вернадский В.И.* Избр. соч. Т. II. Опыт описательной минералогии (с дополнениями автора 1912—1922 гг.). Т. I. Самородные элементы. — М. : Изд-во АН СССР, 1955. — 615 с.
6. *Вернадский В.И.* Избр. соч. Т. III. Опыт описательной минералогии (с дополнениями автора 1912—1922 гг.). Т. II. Сернистые и селенистые соединения. — М. : Изд-во АН СССР, 1959. — 508 с.
7. *Вернадский В.И.* Избр. соч. Т. IV, кн. 1. Статьи по минералогии и I том книги "История минералов земной коры". — М. : Изд-во АН СССР, 1959. — 624 с.
8. *Вернадский В.И.* Избр. соч. Т. IV, кн. 2. История минералов земной коры. Т. 2. История природных вод. — М. : Изд-во АН СССР, 1960. — 651 с.
9. *Вернадский В.И.* Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. — М. : Наука, 1987. — 339 с.
10. *Вернадский В.И.* Дневники. 1917—1921. Октябрь 1917 — январь 1920. — Киев : Наук. думка, 1994. — 270 с.
11. *Вернадский В.И.* Дневники. 1935—1941. В двух книгах. Кн. 1. 1935—1938. — М. : Наука, 2008. — 444 с.
12. *В.И. Вернадский* [о нем]. — М. : Планета, 1988. — 239 с. — (Сер. "Человек. События. Время").
13. *В.І. Вернадський* [о нем]. Вчений, Мислитель, Громадянин. — К., 2003. — 260 с.
14. *Вишва С.А., Гришук П.І., Зінченко О.В. та ін.* Геологія у Київському університеті / За ред. проф. В.І. Павлишина. — К. : ВПЦ "Київ. ун-т", 2011. — 479 с.
15. *Власов К.В.* Владимир Иванович Вернадский // Зап. Всерос. минерал. о-ва. — 1945. — № 1. — С. 7—9.
16. *Григорьев Д.П., Шафрановский И.И.* В.И. Вернадский // Выдающиеся русские минералоги. — М.-Л. : Изд-во АН СССР, 1949. — С. 162—195.
17. *Історія Академії наук України.* 1918—1923. Документи і матеріали. — К. : Наук. думка, 1993. — 563 с.
18. *Історія Київського університету* / Відп. ред. проф. О.З. Жмудський. — К. : Вид-во Київ. ун-ту, 1959. — 629 с.
19. *Личков Б.Л.* Владимир Иванович Вернадский (1963—1945) / Под ред. акад. Н.Д. Зелинского. — М. : Изд-во Моск. о-ва испыт. природы, 1948. — 103 с.
20. *Мочалов И.И.* Владимир Иванович Вернадский (1963—1945). — М. : Наука, 1982. — 488 с.
21. *Павлишин В.И.* В.И. Вернадский — создатель генетической минералогии // Минерал. журн. — 1988. — 10, № 2. — С. 20—31.
22. *Павлишин В.И.* Вклад В.И. Вернадского в минералогію // Творческое наследие В.И. Вернадского и современность : Тр. Междунар. науч. конф. (10—12 апр. 2001 г., Донецк). — Донецк : Донбасс, 2001. — С. 229—234.
23. *Публикация Н. Катаевой.* Владимир Вернадский "Эти голоса не были услышаны" // Родина. — 1990. — № 1. — С. 91—95. — (В этом номере опубликована статья В.И. Вернадского "Украинский вопрос и русское общество").
24. *Сытник К.М., Апанович Е.М., Стойко М. В.И.* Вернадский. Жизнь и деятельность на Украине. — К. : Наук. думка, 1988. — 366 с.
25. *Сытник К.М., Шмиговська В.В.* Володимир Вернадський і Академія. — К. : Наук. думка, 2006. — 312 с.
26. *Спекторский Е.В.* Столетие Киевского университета Св. Владимира. — Киев : ИПЦ "Киев. ун-т", 2007. — 104 с.

27. Ферсман А.Е. Жизненный путь академика Владимира Ивановича Вернадского (1863—1945) // Зап. Всерос. минерал. о-ва. — 1946. — № 1. — С. 5—24.
28. Шербак М.П. Володимир Іванович Вернадський. — К. : Наук. думка, 1979. — 91 с.
29. Янишин А.Л. Владимир Иванович Вернадский (1863—1945) // Портреты геологов. — М. : Наука, 1986. — С. 130—146.

Надійшла 06.11.2012

В.И. Павлишин

**ВЛАДИМИР ВЕРНАДСКИЙ В КИЕВЕ:
НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННАЯ
ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ В ОБЛАСТИ МИНЕРАЛОГИИ
И СМЕЖНЫХ НАУК**

Статья посвящена 150-летию выдающегося ученого-минералога, естествоиспытателя и организатора науки академика Владимира Ивановича Вернадского. Описана разнообразная научно-организационная дея-

тельность В.И. Вернадского в Киеве (1918—1919), направленная на создание Украинской академии наук и разработку научных основ функционирования ее геологических учреждений и организаций — кафедр, институтов, комиссий и музеев.

V.I. Pavlyshyn

**VOLODYMYR VERNADSKY IN KYIV: SCIENTIFIC
AND ORGANIZATIONAL ACTIVITIES
IN THE FIELD OF MINERALOGY
AND INTERDISCIPLINARY SCIENCES**

The article is devoted to the 150th anniversary of birth of the outstanding scholar-mineralogist, naturalist and science manager Academician V.I. Vernadsky. It highlights the diverse scientific and organizational activities V.I. Vernadsky in Kyiv (1918—1919), which was aimed at the creation of the Ukrainian Academy of Sciences and development of the scientific foundations of geological functioning cells — departments, institutes, commissions and museums.

УДК 549 : 082.2

О.М. Пономаренко, Г.О. Кульчицька, Д.С. Черниш

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: kulchec@igmof.gov.ua

РОЗВИТОК МІНЕРАЛОГІЧНИХ ІДЕЙ ВОЛОДИМИРА ВЕРНАДСЬКОГО В УКРАЇНІ

Ім'я дійсного члена Російської та Української академії наук В.І. Вернадського, від дня народження якого минуло 150 років, широко відоме в Україні, бо багатогранною була його наукова творчість і плідною організаційна діяльність. Відзначення ювілейної дати — це нагода оцінити з позицій сьогодення внесок ученого в науку і прослідкувати вплив його ідей на її розвиток. Чільне місце серед усіх напрямів різнобічної діяльності В.І. Вернадського належало мінералогії. Глибоке знання мінералів привело його до реформування мінералогічної науки і заміни статичної описової мінералогії на динамічну генетичну. Нинішня генетична мінералогія має багато напрямів: вчення про флюїдні включення в мінералах (термобарогеохімія або мікрофлюїдологія), вчення про типоморфізм мінералів, онтогенія, ізотопні дослідження тощо, які інтенсивно розвивалися і продовжують розвиватися в Україні. Перший центр дослідження флюїдних включень у мінералах зародився в Україні в 1950-х рр. і пов'язаний з іменем доцента Львівського університету Миколи Єрмакова. У стінах цього університету розвинулася також прикладна термобарогеохімія, підгрунтя для якої заклав професор Євген Лазько. Згодом дослідницькі центри включень організовано в Радянському Союзі та за кордоном. Великий внесок у поширення цього вчення зробив відомий мінералог і організатор науки академік Євген Лазаренко. План В. Вернадського щодо створення при тодішній Українській Академії Наук Мінералогічного інституту був реалізований завдяки зусиллям академіка Миколи Семененка. Організований за його ініціативою у 1969 р. Інститут геохімії та фізики мінералів (сьогодні Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України) перетворився на провідну установу мінералогічного профілю. Опановані в Інституті найновіші методи фізичного дослідження мінеральної речовини дали величезний поштовх для розвитку вчення про типоморфізм мінералів, а розвиток ізотопного аналізу, перспективність якого передбачав ще В. Вернадський, сприяв встановленню джерела мінеральної речовини та часу кристалізації багатьох мінералів з різних регіонів. Регіонально-мінералогічні дослідження, на які В. Вернадський звернув увагу ще на початку ХХ ст., інтенсивно розвивалися в Україні завдяки ініціативі академіка Є. Лазаренка та його учнів. Є сподівання, що цей напрям збереже свої позиції й у ХХІ ст.

У 2013 р. увага громадськості прикута до наукової спадщини одного з найвідоміших учених першої половини ХХ ст. — Володимира Івановича Вернадського, від дня народження якого 12 березня минуло 150 років. Ця постать широко відома в Україні, бо багатогранними та плідними були його наукова творчість і організаційна діяльність. Відзначення знаменної дати — додаткова нагода переглянути з позицій сьогодення внесок відомого вченого в науку, прослідкувати розвиток його ідей та їхній вплив на подальший прогрес наукової думки.

© О.М. ПОНОМАРЕНКО, Г.О. КУЛЬЧИЦЬКА,
Д.С. ЧЕРНИШ, 2013

Організатор науки. Ім'я академіка Петербурзької академії наук Вернадського золотими літерами вписано в історію Національної академії наук України, яка у 2013 р. відзначає своє 95-річчя. Він був її організатором (тоді Українська Академія Наук (УАН)), одним із перших її членів і першим Президентом. Йому ми завдячуємо створенням Національної бібліотеки української держави при УАН, яка сьогодні носить його ім'я (Національна бібліотека України імені В.І. Вернадського), першої Хімічної лабораторії, з якої виросла низка інститутів хімічного профілю, позавідомчого Геологічного комітету та Комісії з вивчення природних багатств України. Він пропонував

сконцентрувати геологічні дослідження в єдиному Геологічному комітеті, для чого об'єднати його з УАН, щоб не було "безцільної трати сил і грошей", "утворення двох змарнілих установ, які до того ще й дорого коштують" [12]. У його плани входило створення Національного музею з різними відділами, зокрема з мінералогічним. Утворений у 1966 р. Центральний науково-природничий музей при Академії наук України отримав статус національного лише через 30 років, після здобуття Україною незалежності. На думку В. Вернадського, музеї мають поєднувати науково-освітню роботу з науково-дослідною, отже, складатися з двох установ, як найтісніше поєднаних між собою. Зокрема, Мінералогічний музей у його баченні мав складатися з власне музею та сполученого з ним Мінералогічного інституту. Одним із найголовніших завдань Мінералогічного музею мало бути вивчення мінералогії України [22]*. Буремні роки громадянської війни і постійна зміна влади стали на перешкоді його планам — Володимир Іванович був змушений залишити Київ, а згодом і Україну, проте лишився академіком УАН до кінця свого життя.

Реформатор мінералогії. Вшановуючи Вернадського-організатора, ми ще нижче схиляємось перед Вернадським-реформатором. З його іменем тісно пов'язане реформування мінералогії та створення нових наукових напрямів у природознавстві — геохімії, біогеохімії, радіогеології, вчення про біосферу і ноосферу.

Чільне місце серед усіх напрямів різнобічної діяльності Володимира Вернадського належало мінералогії. Він розпочав свою наукову кар'єру як мінералог і фактично ніколи не переставав ним бути. Мінералогічною була його магістерська дисертація ("О группе силлиманита и роли глинозема", 1891), мінералогічно-кристаллографічною, присвяченою явищу поліморфізму, — докторська ("Явление скопления кристаллического вещества", 1897), різним аспектам кристаллографії та мінералогії присвячені його перші наукові праці. З чотирьох сотень опублікованих праць ученого-енциклопедиста найбільша частка належить мінералогічним. Серед них монографії "Основы кристаллографии" (1904), "Опыт описательной минералогии" (1908—1922), "Минералогия" (1912), "Земные силикаты, алюмосилика-

ты и их аналоги" (1910—1912, 1937) та "История минералов Земной коры" (1923—1936). Другий том останньої присвячений природним водам, оскільки воду, а також усі природні гази Володимир Іванович відносив до об'єктів мінералогії, що, на жаль, нині не підтримується Міжнародною мінералогічною асоціацією.

Мінералогія була підґрунтям, на якому розвинулися інші наукові напрями, започатковані Вернадським. Досконале знання мінералів, відшліфоване тривалою працею на посаді хранителя Мінералогічних колекцій, ознайомленням з експонатами провідних природничих музеїв Західної Європи, читанням лекцій у Московському та інших університетах, дали йому змогу започаткувати нові наукові напрями — геохімію, радіогеологію, біогеохімію. Без глибокого знання мінералогії це було б неможливо. Але насамперед глибокі знання мінералів призвели до реформування самої мінералогії та заміни статичної описової мінералогії динамічною генетичною.

Наприкінці XIX ст. мінералогія була переважно описовою наукою, спрямованою на вивчення зовнішніх ознак мінеральних видів — колір, твердість, форма кристалів тощо, аналогічно тому, як описували біологічні види. Більшість викладачів мінералогії були більше кристаллогафами, ніж мінералогами. В. Вернадський, світогляд якого формувався під впливом видатних вчених — Д.І. Менделєєва, В.В. Докучаєва, О.М. Бутлерова та інших, вперше підходить до мінералогії як до динамічної науки, розглядає не лише мінерал, який є лише "пам'яткою" геологічних процесів, а самі процеси, завдяки яким він утворився. В. Вернадський поставився до мінералогії як до науки, яка розглядає причини утворення мінералів, умови їх існування в природі і наслідки руйнування. Як реформатор В. Вернадський по-новому визначив зміст і завдання мінералогії, переосмислив її на генетичній основі. Вивчення історії мінералів стало головним завданням цієї науки.

Прагнучи систематизувати й узагальнити наявний матеріал з мінералогії, В.І. Вернадський підготував підручник "Мінералогія" (він переробляв і доповнював його для кожного перевидання) і монографію "Опыт описательной минералогии". Українською мовою назву останньої праці передають як "Досвід описової мінералогії" або як "Спроба описової мінерало-

* Детальніше див. статтю В. Павлишина у цьому номері.

гії". На нашу думку, другий варіант точніше передає задумане автором. З боку В. Вернадського це була саме спроба статичного опису мінералів. Вона виявилася невдалою, бо після десяти років роботи вчений залишив цю працю незавершеною і перейшов до іншої, не менш глобальної мінералогічної роботи — "История минералов Земной коры", сповна віддаючись генетичній мінералогії. Три характеристики має отримати мінералог для кожного родовища (скупчення) мінералів: визначити морфологію мінерального тіла, його парагенезис і тип хімічного процесу, що призвів до утворення мінералу (тобто генезис) [7]. Його вислів: "Я положил в основу широкое изучение минералогических процессов земной коры, обращал основное внимание на процесс, а не только на исследование продукта процесса (минерала), на динамическое изучение процессов, а не только на статическое изучение их продуктов..." [5, с. 478] став програмним для наступного покоління мінералогів, а методи генетичної мінералогії — інструментами для пошуку корисних копалин. Тільки знаючи "условия генезиса минерала, его устойчивость при природных условиях (т. е. генезис других минералов, которые могут из него произойти) — мы в состоянии бываем решать, при каких условиях и в каких местностях можно ждать тех или иных руд важных металлов. Эти и тому подобные вопросы могут быть решены только при возможно широком развитии и распространении учения о генезисе минералов, которые отчасти и сложились под влиянием практических потребностей. В этом заключается научный и практический интерес изучения генезиса минералов" [2, с. 307].

Велич В. Вернадського як ученого полягає в тому, що "в полном несогласии с преподаванием минералогии на Западе и в России <он> стоял ... на том пути, по которому пошло научное развитие мысли" [7, с. 328]. Розвиток наукової думки пішов шляхом генетичної мінералогії, бо завдання сьогодення вимагали направлено пошуку корисних копалин. Вчений вважав, що лише той народ, який зможе швидко і повно оволодіти знаннями та прикласти їх до свого життя, отримає міць, спрямовану на загальне добро, що становить головне завдання будь-якої розумної державної політики [6].

Нинішня генетична мінералогія складається з багатьох розділів — *парагенетичний аналіз*

як метод вивчення еволюції процесів мінералоутворення, *онтогенія*, яка деталізує механізм утворення мінеральних індивідів і агрегатів, *вчення про типоморфізм*, яке пов'язує хімічні і фізичні властивості мінералу з геологічними і фізико-хімічними умовами його утворення, *вчення про флюїдні включення в мінералах* як релікти мінералоутворювального середовища, *ізотопні дослідження*, що дозволяють виявити джерело речовини для мінералоутворення та ін. Деякі з розділів уже вийшли за рамки мінералогії та перетворилися на самостійні наукові напрями, як загальна флюїдологія та ізотопна геохімія.

Розвиток вчення про включення у мінералах.

Наступні покоління геологів уже не задовольняла реконструкція процесів мінералоутворення тільки за парагенезисами, як за часів Вернадського. Виникла необхідність точної реконструкції, кількісної характеристики геологічного процесу. Такий інструмент дала нова наука, яка отримала багато назв: *учення про включення, термодинамічна геохімія (термобарогеохімія), мінералофлюїдологія, fluid inclusions* тощо. Попри те, що різні науки (геохімія, кристалографія, вчення про корисні копалини) розглядають мінералофлюїдологію як свою галузь, усі вони використовують її результати з єдиною метою — реконструкція генетичної історії мінералу.

Так сталося, що нова галузь генетичної мінералогії зародилася саме в Україні. Перший дослідницький центр утворився у м. Львів у перші повоєнні роки*. Створенням центру ми завдячуємо Євгену Лазаренку — першому декану геологічного факультету Львівського університету, і Миколі Єрмакову, доценту, а згодом завідувачу кафедри і декану цього закладу. Вихід у світ монографії М.П. Єрмакова "Исследование минералообразующих растворов" (Харків, 1950) знаменував початок бурхливого розвитку термобарогеохімії. Хоча родоначальником нової науки справедливо вважають Генрі Сорбі, англійського природодослідника, який у 1858 р. уперше привернув увагу до флюїдних (газово-рідких) включень у мінералах, мало пройти майже 100 років, щоби спостереження Г. Сорбі набули цінності.

* Див. також "XV Всероссийська конференція з термобарогеохімії та проблеми української мінералофлюїдології" // Мінерал. журн. — 2012. — 34, № 4. — С. 94—95.

В. Вернадський був знайомий з роботами Г. Сорбі, підтримував їх, у зв'язку з чим писав: "...мы обратим внимание, насколько слабо представлена в списке вод вода включений (в главной части — микроскопических) горных пород и минералов. В сущности после основных работ Г. Сорби наши знания о химизме процесса остановились; получены лишь отдельные поправки и частности. В общей форме значение этих водных растворов не осознано минералогами и геологами, а между тем, в отдельных случаях, мы и сейчас имеем здесь воды, которые совершенно не повторяются ни в одном подцарстве...". "Мы имеем здесь возможность проникнуть в глубинные воды в такой степени, в какой не дает нам возможность никакая другая вода". "Включения < > требуют сейчас самого настойчивого, систематического изучения. Это изучение во многом изменит наши представления об истории природных вод в более глубоких участках земной коры". "Тот, кто возьмется за эту работу сейчас, имеет перед собой область огромных и важных достижений" [3, с. 206].

Феномен успіху М. Єрмакова, 100 років від дня народження якого минає також у цьому році, полягав у тому, що він застосував нагрівальну камеру для визначення температури гомогенізації включень і таким чином перетворив флюїдні включення на самореструвальні термометри, як це намагався зробити ще Г. Сорбі. Процес мінералоутворення отримав конкретну числову характеристику, виражену в градусах Цельсія. Впровадження високотемпературних камер дало змогу розширити коло об'єктів дослідження до включень магматичних розплавів, а застосування глибокого охолодження — отримувати числові характеристики не лише для температури, а й для флюїдного тиску в середовищі мінералоутворення, розраховуючи його за густиною газів, стиснених у включеннях. Інтенсивно почала розвиватися нова наука — *мінералогічна термометрія за включеннями* у мінералах [11]. Попри всю недосконалість апаратури і помилковість генетичних інтерпретацій це був неймовірний стрибок уперед у галузі генетичної мінералогії.

Перспектива, що відкрилася після визначення фізичних параметрів, спонукала до пошуку методів для вивчення хімічного складу включень як реліктів мінералоутворювально-

го середовища. Хімічний напрям розвинувся настільки широко, що це дозволило класифікувати нову науку як *термодинамічну геохімію* (термобарогеохімію), яка виникла внаслідок взаємодії геохімії та мінералогії [11]. Досягнення науки були спрямовані на розробку критеріїв рудогенезу, отже, включення стають невід'ємним атрибутом учення про корисні копалини. Розвивається *прикладна термобарогеохімія*, підгрунття якої закладене і розвинуто професором Львівського університету Є. Лазьком [15]. Флюїди включень зіставляють з рудоутворювальними флюїдними потоками. Вчення про включення виходить за рамки *мінералофлюїдології*, як його пропонував називати В. Калюжний [13], і перетворюється в загальну флюїдологію [17].

Одночасно з розгалуженням наукового напрямку розширюється коло термобарогеохімічних лабораторій, які виникають спочатку в Москві та Новосибірську, згодом — у всіх наукових центрах Радянського Союзу, країнах Західної Європи, США, Китаї. В Україні також з'являються ще інші лабораторії. З іменем В.А. Калюжного, який створив школу дослідників включень, пов'язана організація потужного центру в стінах Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України, який функціонує донині. Роботи з вивчення включень у Львові та Києві сьогодні координують учні В. Калюжного і Є. Лазька.

Розвиток генетично-мінералогічних досліджень в Україні значною мірою пов'язаний з ім'ям академіка Євгена Лазаренка, 100-річчя від дня народження якого мінералогі відзначили у 2012 р. Євген Костянтинівич був знайомий з Володимиром Івановичем лише заочно, листувався, але вивчав мінералогію на засадах, сформульованих В. Вернадським. Саме йому Є. Лазаренко присвятив одну зі своїх монографій — "Основы генетической минералогии" (1963). Ще раніше за його сприяння і редакторства побачила світ книга майбутнього всесвітньовідомого академіка В.С. Соболева "Введение в минералогію силикатов" (Вид-во Львів. ун-ту, 1949), у першому розділі якої автор підкреслив неоціниме значення алюмосилікатної теорії В. Вернадського для розшифрування структури алюмосилікатів і розвитку їх генетичної мінералогії. Наскільки пріоритетним Євген Костянтинівич вважав цей напрям свідчить той факт, що першим його кроком на посаді директора Інституту

геологічних наук АН УРСР було створення відділу регіональної та генетичної мінералогії і загальноінститутської лабораторії фізичних методів дослідження мінералів. Підбираючи аспірантів і відповідні теми для дисертацій він мав на меті охопити всі можливі напрями генетичних досліджень, але насамперед — вивчення флюїдних включень, оскільки методи термо- і барометрії вважалися і вважаються донині найбільш об'єктивними методами реконструкції умов мінералоутворення. З його ініціативи у 1978 р. був заснований республіканський міжвідомчий збірник "Региональная и генетическая минералогия". Остання наукова праця, яку Є. Лазаренко ще встиг повністю підготувати до друку — "Опыт генетической классификации минералов" (1979) (так само "Опыт", як у В. Вернадського), також стосувалася генетичної мінералогії. На його думку, провідним методом у мінералогії був і лишається власне мінералогічний, в основу якого покладено генетичний принцип. "Только на основе генетического принципа можно ставить и решать вопросы истории минеральных тел и эволюции минерального вещества в планетарном масштабе, а также наиболее рационально подойти к раскрытию возникновения высоких концентраций минералов в отдельных участках..." [14, с. 7].

Створений академіком Є. Лазаренком відділ нині функціонує в межах Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка (ІГМР) НАН України та продовжує нагромаджувати здобутки генетичної мінералогії [10].

Фізика мінералів. Виходячи з положень сучасної генетичної мінералогії вчені вважають, що мінерал несе багату інформацію про своє походження. Її можна одержати, вивчаючи особливості хімічного складу мінералу, склад його домішок, кристалічну структуру, фізичні властивості, макро- і мікрогетерогенність. Розшифровка інформації, закладеної в мінералі, стає можливою лише із застосуванням найновіших методів дослідження.

У 1969 р. з ініціативи академіка М. Семененка при НАН України (тоді АН УРСР) був заснований Інститут геохімії та фізики мінералів (сьогодні ІГМР), який дуже швидко набув всесоюзної слави як провідний інститут мінералогічного профілю. Таким чином, через півсторіччя був реалізований план академіка В. Вернадського щодо створення Мінерало-

гічного інституту при УАН. Слід згадати, що Володимир Іванович майже миттєво реагував на появу нових методів дослідження і відразу оцінював їх перспективність. Так сталося, наприклад, з відкриттям рентгенівських променів і явища їх дифракції, які довели правильність висновків П. Грота про атомну будову кристалів: "Это одно из величайших открытий точных наук быстро сдвигает минерологию на новый путь и открывает перед ней негаданные, огромные перспективы" [6, с. 528].

У семененківському інституті були зібрані всі найновіші на той час хімічні та фізичні методи дослідження мінералів, усі види спектроскопії у широкому діапазоні електромагнітних хвиль — ядерний магнітний і ядерний гамма-резонанс, електронний парамагнітний резонанс, оптична та інфрачервона спектроскопія, а також термо-, фото- і рентгенолюмінесценція. Завданням спектроскопістів було вивчення складу домішок у мінералах, їхньої структурної позиції та виявлення закономірностей зміни складу і позиції домішок від зміни геологічних умов утворення мінералу. Спектроскопічні дослідження, поєднані з рентгено-спектральним мікрозондовим і рентгено-структурним методами аналізу, дослідженням флюїдних включень, доповнені оптично- і електронномікроскопічними спостереженнями, вивченням морфології кристалів, замірами твердості на різних гранях, призвели до створення обґрунтованої бази типоморфних ознак мінерального виду, які визначають його генетичні особливості. Попри всі фінансові негаразди, слабку оновленість устаткування і дефіцит кадрів фізичні методи дослідження мінералів продовжують розвиватися учнями наукових шкіл, створених О.С. Поваренних та І.В. Матяшом. ІГМР — єдиний науковий центр в Україні, де успішно функціонує школа фізики мінералів [20].

Підсумовуючи зроблене після Вернадського, можна стверджувати, що реформована Володимиром Івановичем мінералогія дала вражаючі результати. Сьогоднішня генетична мінералогія — це один з провідних геологічних напрямів, озброєний фізичними методами дослідження. Завдяки поколінню нових приладів учені проникли до атомного рівня кристалів, але наріжним каменем кожного дослідження є питання генетичної історії мінералу, пошук закономірностей його утворення і, як результат, розробка критеріїв пошуку корис-

них копалин. І так буде надалі, у чому нас переконують сучасні підручники з мінералогії, видані в Україні [18–20], наскрізь просякнуті духом мінералогічних ідей В. Вернадського.

Ізотопний аналіз, який розвивається також у стінах ІГМР [24], став можливим лише з появою найсучасніших приладів, зокрема мас-спектрометрів високої точності, які дозволяють визначити частку ізотопу (стабільного чи радіогенного) у складі домішкового елементу. Якщо стабільні ізотопи є критеріями визначення джерела геологічної речовини та фізико-хімічних умов формування мінералів, тобто служать генетичній мінералогії, то радіогенні ізотопи — основа встановлення віку мінералу і геологічних порід, у яких цей мінерал виявлений.

Для вирішення завдань з визначення генезису геологічних об'єктів в ІГМР вивчають склад ізотопів легких елементів — водню, вуглецю, кисню, сірки, азоту та важчих — стронцію та неодиму. Хоча хімічні та фізичні властивості стабільних ізотопів мало відрізняються, під час геологічних процесів відбувається фракціонування ізотопів окремих елементів, яке підсилюється кінетичними, термодинамічними і біологічними чинниками. Це передбачав В. Вернадський, кажучи: "...геохимические атомные веса должны меняться в связи с парагенезисом. Неизменен только вес изотопов" [2, с. 570]. Найпоширеніший процес фракціонування — ізотопний обмін, найбільший ефект його властивий легким ізотопам. Як правило, за високої температури фракціонування мінімальне, за низької — максимальне, відновні сполуки містять більше легшого ізотопу, ніж окиснені, у парах води більше легких ізотопів, ніж у воді, вміст ^{12}C у нафті та природних газах більший, ніж у седиментогенному кальциті, мантіїні мінерали містять менше ^{87}Sr , ніж корові. Використовуючи ці та інші постулати можна вирішувати різноманітні завдання генетичної мінералогії, від встановлення температури кристалізації мінералів до визначення частки мантіїної, корової та метеорної речовини у процесі мінерало- та рудоутворення.

В останнє десятиріччя на передній план висувається ще одне завдання, пов'язане з ізотопним складом мінералів — пошук індивідів, природно збагачених зазвичай рідкісним у природі ізотопом. Великий пошуковий бум спричинила інформація, що ^{187}Os належить

до найдорожчих металів у світі. Внаслідок аналогічних пошукових робіт у пегматитах центральної частини Українського щита виявлено біотит, природно збагачений ^{87}Sr (середнє значення чистоти 93,6 %) [1].

Понад 30 років В.І. Вернадський займався вивченням радіоактивного розпаду елементів. Усього лише через десяток років з часу відкриття явища радіоактивності (1896) він разом з іншими вченими поставив перед Академією наук питання про необхідність пошуків радіоактивних мінералів у Росії, а ще через пару десятків проголосить створення нової науки — радіогеології [8]. Явище розпаду елементів його цікавило в двох аспектах: 1) як нове джерело енергії (радієві руди) і 2) як хронометр, оскільки ще П'єр Кюрі у 1902 р. встановив, що процес радіоактивного розпаду відбувається закономірно, а тому співвідношення материнських і дочірніх продуктів розпаду в мінералі може бути еталоном часу. На думку Вернадського, це відкриття докорінно змінює і надзвичайно підсилює геологічну наукову роботу, "...не только вносит в человеческое сознание новое понимание времени — впервые за все тысячелетие истории научной мысли — но ставит на очередь коренную **реформу геологии** (виділено В. Вернадським) — в том числе и всей горной разведки", оскільки явище радіоактивності є "природним хронометром" [7, с. 582]. У 1934 р. в зв'язку з наступним Геологічним конгресом серед першочергових проблем Вернадський називає проблему "Определение возраста Земли на основе определения возраста радиоактивных минералов по гелиевому и свинцовому методам, в первую очередь для минералов из Фенно-Скандинавского щита и Украинского кристаллического массива" [7, с. 569].

Радіологічні дослідження в Україні пов'язані з іменем Євгена Самойловича Бурксера, якого доля звела з Вернадським на одному зі з'їздів хіміків. Першу в Російській імперії радіологічну лабораторію, яка поставила своїм завданням вивчення радіоактивних гірських порід, вод та мінералів, було утворено в 1910 р. в Одесі, а В. Вернадський був наставником Є. Бурксера в організації науково-дослідних робіт при Одеському відділенні Російського технічного товариства. У повоєнні роки член-кореспондент АН УРСР Є.С. Бурксер продовжив свої дослідження вже в Києві на посаді керівника лабораторії абсолютного віку при

Інституті геологічних наук. Організована у стінах АН УРСР Геохронологічна комісія під головуванням академіка М.П. Семененка отримала завдання скласти геохронологічну карту Українського щита ґрунтуючись на результатах, одержаних у лабораторії абсолютно-го віку.

Подальшу роботу з уточнення стратиграфії Українського щита, яку сконцентровано в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка, продовжив академік М.П. Щербак та учні його школи. На сьогодні ІГМР — єдина наукова організація в Україні, де виконуються геохронологічні дослідження. Робота ведеться у трьох відділах: геології та хроностратиграфії докембрію, радіогеохронології та геохімії ізотопів і мас-спектрометрії.

Залежно від кінцевих продуктів розпаду в ядерній геохронології сьогодні використовують різні методи: уран-свинцевий, гелієвий, калій-аргоновий, рубідій-стронцієвий, реній-осмієвий і самарій-неодимовий. Найуспішніше розвивається уран-торій-свинцевий метод з цирконом як головним геохронометром. Калій-аргоновий метод через порушення закритості К-Аг системи під час прогріву використовують для вирішення спеціальних завдань, а саме — фіксування виходу зон діафорезу із режиму метаморфізму [21].

Унаслідок спільних зусиль геологів, мінералогів, хіміків і фізиків отримані важливі експериментальні дані про ізотопний вік різних геологічних утворень на території України, викладені у серії монографій: "Каталог ізотопних дат Українського щита" (1978), "Изотопная геология Украины" (1981), "Геологическая шкала докембрия Украинского щита" (1989), "Геохронология раннего докембрия Украинского щита. Архей" (2005), "Геохронология раннего докембрия Украинского щита. Протерозой" (2008) тощо. Здобуті експериментальні дані покладені в основу визначення тривалості геологічних періодів та створення шкали геологічного часу всього розрізу земної кори. Вітчизняні та зарубіжні вчені постійно удосконалюють цю шкалу, оскільки отримують нові реперні дати.

Визначення віку порід уже вийшло за рамки радіогеології, створеної В.І. Вернадським, і перетворилося на ізотопну геохронологію — науковий напрям, що виник на межі радіогеології, радіохімії та мінералогії.

Регіональна мінералогія. В "Опыте описательной минералогии" В. Вернадського характеристика кожного мінерального виду містить параграф "Нахождение в России" або подібний за змістом. Закінчується монографія покажчиком літератури з топографічної мінералогії, до одного з розділів якої, як відомо, належить мінералогія регіональна. Наскільки важливими вчений вважав регіонально-мінералогічні дослідження, свідчить цитата з його доповідної записки про створення Мінералогічного музею при УАН: "Першим завданням музею повинно бути видання мінералогії України (*виділено В. Вернадським*). Для цієї мети музей повинен ... мати в своєму розпорядженні картковий каталог мінералів України, який буде поповнюватись та завершуватись" [22, с. 554].

Розвиток регіонально-мінералогічного вивчення території України також пов'язаний з іменем Євгена Лазаренка. Ще перебуваючи на посаді ректора Львівського університету він започаткував серію колективних монографій з регіонального опису мінералогії України, перша з яких — "Мінералогія вивержених комплексів Західної Волині" — побачила світ у 1960 р. Далі рік за роком виходять інші — "Мінералогія осадочних утворень Прикарпаття" (1962), "Мінералогія Закарпаття" (1963), "Мінералогія Поділля" (1969), а після переїзду в Київ — "Мінералогія и генезис камерных пегматитов Волини" (1973), "Мінералогія Донецького басейна" (1975), "Мінералогія Криворожського басейна" (1977), "Мінералогія Приазов'я" (1981). Останню працю впорядковували до друку вже його учні.

Що вражає у підготовці цих монографій — вони не були написані кабінетним ученим чи кількома столичними дослідниками. Організаторський талант Євгена Костянтиновича об'єднав для створення кожного регіонального тому широке коло авторів, у першу чергу геологів і мінералогів досліджуваного регіону. Завдяки його зусиллям були реанімовані і подекуди створені мінералогічні центри у Києві, Львові, Харкові, Донецьку, Одесі, Кривому Розі, Дніпропетровську, Закарпатті (Берегово). Більшість із них функціонує донині.

Продовжили регіональні дослідження учні академіка Є. Лазаренка. Попри скрутні часи побачили світ чотири томи видання "Мінералогія Українських Карпат" (1990—2011) за редакцією О. Матковського, довідник "Мінера-

ли України" (1990) за редакцією академіка М. Щербака, підручник "Основи мінералогії України" [16]. Завдяки академіку Є. Лазаренку та його учням територія України виявилася краще вивченою у регіональному плані, ніж територія Росії. З часів О.Є. Ферсмана, за редакцією якого виходили серії "Мінералогія Союзу" та пізніше "Мінерали ССРСР", планового мінералогічного вивчення території Росії не відбувалося.

У перспективних планах ІГМР ім. М.П. Семеновка НАН України — підготовка до друку багатотомного видання "Мінералогічна енциклопедія України". Таку ідею професор В. Павлишин виношував не один рік, наявні значні напрацювання, але робота загальмувалась. Затверджена до виконання в ІГМР нова фундаментальна науково-дослідна тема "Генезис і розподіл мінералів у геологічних комплексах України" (2013—2017) має на меті узагальнення і доповнення мінералогічного вивчення території держави, створення кадастру мінералів і енциклопедичного довідкового видання. Таким чином, буде втілено в життя ще один задум академіка УАН В. Вернадського.

Підсумок. У 1912 р. В. Вернадський писав: "Кожне наукове покоління повинно критично творити історію науки і її минулого, і не тільки тому, що змінюються запаси наших знань про минуле, відкриваються нові документи чи знаходяться нові засоби відновлення минулого. Ні! Потрібно наново науково переробляти історію науки, поновно історично заходити в минуле, бо завдяки сучасному розвитку знання, у минулому одне набуває значення, інше втрачає.

Кожне покоління наукових дослідників шукає і знаходить в історії науки відображення наукових течій свого часу. Рухаючись вперед, наука не тільки створює нове, а й обов'язково переоцінює старе, пережите. < > Натураліст і математик завжди повинні знати минуле своєї науки, щоб розуміти її сучасне. Тільки таким способом можна правильно і повно оцінити те, що здобувається сучасною наукою, що вона виставляє як важливе, істинне чи потрібне" [4, с. 51].

Що ще можна додати до цих слів геніального вченого? Сто років тому він передбачив висновок, який зроблять його далекі наукові нащадки!

ЛІТЕРАТУРА

1. *Вальтер А.А., Дикий Н.П., Еременко Г.К. и др.* Рубидиевый биотит — минеральный носитель чистого изотопа стронция-87 // Доп. НАН України. — 2011. — № 6. — С. 102—106.
2. *Вернадский В.И.* Генезис минералов // Энциклопедический словарь. — СПб., 1892. — Т. 8. — С. 306—311. [http : //ru.wikisource.org/wiki/ЭСБЕ/Генезис_минералов](http://ru.wikisource.org/wiki/ЭСБЕ/Генезис_минералов)
3. *Вернадский В.И.* История минералов Земной коры // Избр. соч. : В 6 т. — Т. IV, кн. 2. — М. : Изд-во АН СССР, 19я3 історії ідей. Вибрані праці / Пер. М.І. Кратка. — К. : Наук. думка, 2005. — 301 с.
5. *Вернадский В.И.* Введение к книге "Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги" (совместно с С.М. Курбатовым) // Вибр. наук. пр. академіка В.І. Вернадського. Т. 5 : Мінералогічна спадщина Володимира Івановича Вернадського. — К., 2012. — С. 453—520.
6. *Вернадский В.И.* Задачи минералогии в нашей стране (1917—1927) // Вибр. наук. пр. академіка В.І. Вернадського. Т. 5 : Мінералогічна спадщина Володимира Івановича Вернадського. — К., 2012. — С. 521—532.
7. *Вернадский В.И.* История минералов Земной коры // Вибр. наук. пр. академіка В.І. Вернадського. Т. 5 : Мінералогічна спадщина Володимира Івановича Вернадського. — К., 2012. — С. 317—452.
8. *Вернадский В.И.* Мінералогічна спадщина В.І. Вернадського в епістолярному жанрі // Вибр. наук. пр. академіка В.І. Вернадського. Т. 5 : Мінералогічна спадщина Володимира Івановича Вернадського. — К., 2012. — С. 557—630.
9. *Вернадский В.И.* Очерки геохимии // Вибр. наук. пр. академіка В.І. Вернадського. — Т. 7, кн. 1 : Праці з геохімії та радіології. — К., 2012. — С. 235—624.
10. *Возняк Д., Кульчицька Г., Галабурда Ю.* Поступальна хода генетичної мінералогії Лазаренка // Мінерал. зб. — 2012. — № 62, вип. 1. — С. 19—30.
11. *Ермаков Н.П.* Геохимические системы включений в минералах. — М. : Недра. 1972. — 376 с.
12. *Записка академіка В.І. Вернадського (про створення Геологічного Комітету при Академії наук) // Вибр. наук. пр. академіка В.І. Вернадського. Т. 5 : Мінералогічна спадщина Володимира Івановича Вернадського. — К., 2012. — С. 551—552.*
13. *Калужный В.А.* Основы учения о минералообразующих флюидах. — Киев : Наук. думка, 1982. — 240 с.
14. *Лазаренко Е.К.* Опыт генетической классификации минералов. — Киев : Наук. думка, 1979. — 316 с.
15. *Ляхов Ю.В., Павлунь М.М.* Професор Є.М. Лазько — ідеолог та засновник Львівської наукової школи прикладної термобарогеохімії постмагматичних рудних формацій // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. — 2005. — Вип. 19. — С. 4—22.
16. *Матковський О., Павлишин В., Сливко Є.* Основи мінералогії України : Підр. — Львів : Вид. центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2009. — 856 с.

17. *Наушко І., Калужний В., Братусь В. та ін.* Учення про мінералотвірні флюїди : пріоритетні завдання розвитку на сучасному етапі // *Мінерал. зб.* — 2000. — № 50, вип. 2. — С. 22—30.
18. *Павлишин В.І., Довгий С.О.* *Мінералогія* : Підр. — К. : КНТ, 2008. — 536 с.
19. *Павлишин В.І., Матковський О.І., Довгий С.О.* Генезис мінералів : Підр. — К. : ВПЦ "Київ. ун-т", 2003. — 672 с.
20. *Павлишин В.І., Платонов О.М., Брик О.Б. та ін.* *Мінералогія* у Національній академії наук України // *Мінерал. журн.* — 2008. — **30**, № 3. — С. 7—37.
21. *Павлишин В.І., Пономаренко О.М., Возняк Д.К.* *Методи генетичної мінералогії*. — К. : Наук. думка, 2002. — 100 с.
22. *Павлова О.О., Пономаренко О.М.* Геохронометрія докембрійських зон діафорезу в кристалічних породах північно-західної частини Українського щита // *Мінерал. журн.* — 2010. — **32**, № 3. — С. 82—87.
23. *Про Національний Мінералогічний Музей при Українській Академії Наук у Києві.* Записка академіка В.І. Вернадського // *Вибр. наук. пр. академіка В.І. Вернадського. Т. 5 : Мінералогічна спадщина Володимира Івановича Вернадського.* — К., 2012. — С. 553—556.
24. *Шербак М.П., Пономаренко О.М., Степанюк Л.М. та ін.* *Геохімія ізотопів та геохронологія докембрію* // *Мінерал. журн.* — 2008. — **30**, № 3. — С. 60—70.

Надійшла 18.12.2012

А.Н. Пономаренко, А.А. Кульчицкая, Д.С. Черныш

РАЗВИТИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИДЕЙ ВЛАДИМИРА ВЕРНАДСКОГО В УКРАИНЕ

Имя действительного члена Российской и Украинской академий наук В.И. Вернадского, со дня рождения которого исполнилось 150 лет, широко известно в Украине, т. к. многогранным было его научное творчество и плодотворной организационная деятельность. Празднование юбилейной даты всегда служит поводом с современных позиций оценить вклад в науку и проследить влияние идей ученого на ее развитие. Главное место среди направлений деятельности В.И. Вернадского занимала минералогия. Глубокое изучение минералов привело его к реформированию минералогической науки и замены статической описательной минералогии на динамическую генетическую. Сегодняшняя генетическая минералогия насчитывает много направлений: учение о флюидных включениях (термобарогеохимия или минералофлюидология), учение о типоморфизме минералов, онтогенеза, изотопные исследования и др., которые интенсивно развивались и продолжают развиваться в Украине. Первый центр исследования флюидных включений в минералах возник в Украине в 1950-х гг. и связан с именем доцента Львовского университета Николая Ермакова. Также в стенах этого университета развилась прикладная термобарогеохимия, осно-

вой для которой стали работы профессора Евгения Лазько. Несколько позже исследовательские центры включений появились в других городах Советского Союза и за рубежом. Значительное содействие развитию этого учения оказал известный минералог и организатор науки академик Евгений Лазаренко. План В. Вернадского по созданию при Украинской Академии Наук Минералогического института был реализован благодаря стараниям академика Николая Семеновко. Созданный по его инициативе в 1969 г. Институт геохимии и физики минералов (сегодня Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко) стал ведущей организацией минералогического профиля. Применяемые в Институте новейшие методы физического исследования минерального вещества стимулировали развитие учения о типоморфизме минералов, а внедрение изотопного анализа, перспективность которого предвидел еще В. Вернадский, позволило определять источник минерального вещества, опираясь на знания о составе стабильных изотопов, и время кристаллизации минерала — по составу изотопов нестабильных. Регионально-минералогические исследования, на которые В. Вернадский обратил внимание еще в начале XX ст., интенсивно развивались в Украине благодаря инициативе академика Е. Лазаренко и его учеников. Надеемся, что это направление сохранит свои позиции и в XXI в.

O.M. Ponomarenko, G.O. Kulchytska, D.S. Chernysh

DEVELOPMENT OF MINERALOGICAL IDEAS OF VOLODYMYR VERNADSKY IN UKRAINE

Volodymyr Vernadsky, Academician of the Russian and Ukrainian Academies of Sciences, is one of the most famous scientists of the first half of the 20th century. This name is widely known in Ukraine because of his versatile scientific work and productive organizational activity. Celebration of the 150th anniversary of the V. Vernadsky's birth is an opportunity to assess the contribution of the scientist to mineralogy and trace the influence of his ideas on its development. Ukrainian scientists respect V. Vernadsky as the organizer of the National Academy of Sciences of Ukraine (formerly the Ukrainian Academy of Sciences), the first its president and one of the first its full members. Mineralogy reform and the creation of new research in the natural sciences connected with the name of Vernadsky. Mineralogy occupied a leading position among all directions of Volodymyr Vernadsky diversified activity. Deep knowledge of minerals led him to the reform in mineralogical science and replacement of static descriptive mineralogy by the dynamic genetic one. Studying the history of minerals became the main object of genetic mineralogy. Vernadsky's greatness as a scientist is in predicting the path of development, according to which science is gone. Today's genetic mineralogy has many directions: the doctrine of fluid inclusions (thermobarogeochemistry, microfluid mineralogy), the doctrine of the minerals typomorphism, ontogenesis, isotopic studies, and others, which have been intensively developed and continue to develop in Ukraine. The first center of in-

vestigation of fluid inclusions in minerals was formed in Ukraine in the 1950's. It is connected with the name of assistant professor of Lviv University M.P. Ermakov, who applied the heating chamber to determine the temperature of homogenization of inclusions. Thus the fluid inclusions become the self registered thermometers as the founder of this section of mineralogy G. Sorbi tried to make it. Applied thermobarogeochemistry founded on the works of Professor E. Lazko began to develop at the University later. The doctrine of inclusions was distributed, the research centers continued developing in the Soviet Union and abroad. Famous mineralogist and organizer of science academician E. Lazarenko made a significant contribution to the development of the doctrine. Vernadsky planned to found the Mineralogical Institute at the Academy of Sciences. This plan was realized due to the efforts of Academician M.P. Semenenko. The Institute of Geochemistry and Physics of Minerals (now M. Semenenko

Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NAS of Ukraine) was founded on his initiative in 1969. Later it became the leading institute of mineralogical profile. The newest methods of physical investigation of mineral matter, collected in the Institute, stimulated the development of the doctrine of mineral typomorphism. Introduction of isotope analysis, the prospects of which Vernadsky foresaw, has allowed researchers to determine the source of mineral substance. Study of stable isotopes helps to determine the source of mineral matter, and unstable isotopes study helps to determine the time of mineral crystallization. At the beginning of the 20th century Vernadsky's attention was drawn to regional-mineralogical studies. They were intensively developed in Ukraine in the second half of the 20th century due to the initiative of academician E. Lazarenko and students of his school. It is hoped that this trend will retain its position in the 21st century.

УДК 549.057 + 544.77

О.М. Лавриненко

Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, бульв. Акад. Вернадського, 42
E-mail: alena-lavry@yandex.ru

ВЗАЄМОДІЯ ФЕРИГІДРИТУ З РЕЧОВИНАМИ-ЗАБРУДНЮВАЧАМИ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

У третій частині огляду наведено результати аналізу літературних джерел, присвячених вивченню взаємодії природного феригідриту з мікроелементами, важкими металами, радіонуклідами, органічними молекулами та іншими токсичними речовинами, які існують у природному середовищі первісно або потрапляють до нього внаслідок діяльності людини. Головними механізмами їх зв'язування з фазою феригідриту є адсорбція, поверхневе комплексоутворення та сумісне осадження.

Вступ. У попередніх частинах огляду [1, 2] було висвітлено особливості кристалічної структури феригідриту (Fh), методи його отримання за лабораторних умов, фазові перетворення на гетит, гематит і лепідокрокит. Враховуючи те, що Fh є невід'ємною складовою природних систем, де він наявний переважно у ґрунтах та водному середовищі, було показано його розвиток в пойменних відкладах та річках, ґрунтах, гідротермальних поверхневих та глибоководних виливах; транспортування в льодовиках, айсбергах, еоловому пилу; накопичення в океанах. За певних умов феригідрит може утворюватись внаслідок корозійного процесу на поверхні заліза та сталей [31]. Розглянуто можливі механізми взаємодії феригідриту з іншими дисперсними мінералами; підкреслено роль мікроорганізмів в описаних процесах.

Водночас феригідрит є хімічно активним мінералом з великим сорбційним потенціалом. Він відіграє надзвичайно важливу роль у геохімічних циклах низки хімічних елементів і здатен переводити їхні сполуки у менш мобільний та токсичний стан. Він належить до природних сорбентів з високою сорбційною ємністю та низькою собівартістю [3, 53]. Взаємодія феригідриту з компонентами навколишнього середовища, зокрема аніонами, ка-

тіонами, нейтральними молекулами органічної та неорганічної природи, здебільшого призводить до уповільнення процесу його фазових перетворень та зміни фазового складу і фізико-хімічних властивостей кінцевих продуктів реакції — фаз оксидів, оксигідроксидів, феритів, порівняно з продуктами перетворення чистого Fh [9]. Вплив катіонів на кінетику фазових перетворень Fh спостерігається за молярного співвідношення (МС) компонентів 0,05—0,1, вплив аніонів стає помітним за нижчого МС [10]. На стійкість дисперсних фаз суттєво впливають ступінь окиснення іонів металу та умови, за яких вони проникають у структуру Fh [3]. Агрегація індивідуальних частинок Fh у природних системах визначає його транспортні та сорбційні властивості [18].

Для встановлення геохімічної поведінки токсичних сполук, які потрапляють у ґрунти або водні екосистеми, збагачені оксидами та оксигідроксидами заліза, є надзвичайно важливим встановлення механізму реакцій, які супроводжують асоційований транспорт компонентів за природних умов, та термодинамічних параметрів їх проходження [3]. Головними шляхами зв'язування хімічних речовин фазами оксигідроксидів у водному середовищі є сумісне осадження, адсорбція, поверхневе комплексоутворення, іонний обмін та проникнення в кристалічні ґратки залізо-кисневих фаз [8]. Для вивчення мінералогії оксидів

заліза в осадах особливе значення має поверхнева активність феригідриту, яка є критичною для сорбції численних сполук, з якими він контактує [60].

Мета даної роботи полягає в огляді та узагальненні інформації з літературних джерел, де розглянуто взаємодію природного феригідриту з мікроелементами, важкими металами, радіонуклідами, органічними молекулами та іншими токсичними речовинами, що існують у природному середовищі первісно або потрапляють до нього внаслідок діяльності людини.

Розгляд процесів взаємодії феригідриту з компонентами навколишнього середовища проведено у відповідності з Переліком головних забруднювачів біосфери, опублікованому у "Кур'єрі ЮНЕСКО" в січні 1973 р.

Взаємодія феригідриту зі сполуками арсену.

Арсен належить до одного з найнебезпечніших елементів-забруднювачів навколишнього середовища [42]. У природних умовах він має чотири ступеня окиснення: As(-III), As(0), As(III) та As(V) [45]. Типовими формами його існування є неорганічні оксианіони, тривалентні арсеніти (H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-}) та п'ятивалентні арсенати (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} і H_3AsO_4), різноманітні органічні сполуки, такі, як метанарсенова та диметиларсенова кислоти. За рівнем токсичності арсеніти більш небезпечні за арсенати [42]. Феригідрит вважають найважливішим природним адсорбентом арсену та його сполук [13, 37, 50], який зв'язує їх у водному середовищі та ґрунтах [41].

У природних водах вміст арсену зазвичай не перевищує 50 мкг/л, але локальне підвищення його концентрації може бути пов'язано з розчиненням сульфідних мінералів, таких, як арсенопірит (FeAsS), кобальтин (CoAsS), пірит (FeS_2), які присутні в промислових рудних родовищах, у зонах вивітрювання, у кислому середовищі шламосховищ та шахтних відвалах, а також відходах золотопереробної промисловості [46]. Арсенати AsO_4^{3-} стабільні в насичених киснем системах, зокрема на мілководді, де вони швидко сорбуються слабкислими оксигідроксидами заліза та Fh і переходять у малорухливий стан. Адсорбція арсенітів AsO_3^{3-} , які переважають у системах з обмеженим окисненням, проходить значно повільніше [53].

Респіраторні мікроорганізми *Geobacter metallireducens*, *Geobacter sulfurreducens*, *Geothrix fermentans*, *Geovibrio ferrireducens*, *Shewanella*,

Ferrimonas та *Aeromonas* в анаеробних умовах відновлюють FeOОН , в тому числі Fh, до розчинної форми Fe(II), що, зазвичай, супроводжується окисненням карбону [33]. При цьому адсорбовані на поверхні оксигідроксидів мікроелементи та біогенні речовини, зокрема арсен, надходять до підземних вод і накопичуються в них. Інші мікроорганізми, наприклад *Sulfurospirillum barnesii*, можуть відновлювати адсорбований на феригідриті As(V) до As(III) [70]. За браку кисню утворення феригідриту з високим вмістом арсену зумовлено сумісним бактеріальним окисненням As(III) та Fe(II). Внаслідок комбінованої метаболічної активності *Acidithiobacillus ferroxidans* (окиснення Fe(II)) та *Thiomonas sp.* (окиснення As(III)) у кислих шахтових водах може відбуватись бактеріальне утворення гелю As(V)—Fe(III) [41].

Фізико-хімічні дослідження природного As—НFO матеріалу [49] показали, що він дуже подібний до арсенвмісного феригідриту, сумісно осадженого за лабораторних умов, але обидва відмінні від природних і синтезованих зразків чистого Fh. Зокрема, дані рентгенофазового аналізу (РФА) свідчать про утворення киснево-координованих Fe—As пар, розширення піків та їх зміщення у бік рефлексів FeОНAs і аморфного арсенату Fe(III). Дані трансмісійної електронної мікроскопії (TEM) та енергодисперсійної спектроскопії (EDS) вказують на агломерацію первинних As—Fh частинок та відсутність інших фаз, які містять Fe або As. Згідно з даними мессбауерівської спектроскопії, у зразках наявні $^{57}\text{Fe}^{3+}$ з великою розмірною фракцією (~20%) ^{57}Fe оточення, яке сильно викривлено внаслідок присутності As. Первинні частинки діаметром ~ 1 нм містять на поверхні катіони (Fe^{3+} , As^{5+} , Si^{4+} , C^{4+}), скоординовані з OH^- та ОН_2 . Зворотна кореляція між As та Si і між As та неорганічним C вказує на те, що природні Fh, які зазвичай містять значну кількість Si (до 90 г/кг), не можуть ефективно утворювати поверхневі комплекси з As (та P), якщо вони не були сумісно осаджені. Перехід від суперпара- до ферромагнітного стану, за даними SQUID, встановлено за температури для арсенвмісного феригідриту — 25 К та для синтезованого 2LFh — 55. Розмір первинних частинок (або ядер) для As—Fh менший, ніж чистого Fh.

Осадження арсенового феригідриту As—Fh відбувається переважно в діапазоні значень

pH 4–7, але присутність у системі інших катіонів, таких, як Zn(II), Cd(II), Pb(II), Ca(II) та Mg(II), розширює його до pH 4–9 [13, 37, 50].

Важливим чинником, який впливає на адсорбцію арсенвмісних компонентів на Fh, є конкуренція аніонів за місця на його поверхні [15]. Наприклад, фосфати та арсенати завдяки подібності їх геохімічної поведінки належать до відомих пар-конкурентів. Значно менше на мобільність арсенатів впливають сульфати та хлориди. Бікарбонати зазвичай є головним супутнім аніоном в арсенвмісних природних водах. За ступенем впливу на адсорбцію арсену дволінійним феригідритом значення pH та концентрації аніонів у модельних розчинах $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 , Na_2SO_4 та NaCl утворюються ряди, наведені в таблиці [46]. При цьому за будь-яких значень pH та концентрації хлору останній знаходиться у розчині в єдиній формі Cl^- . За всіх значень pH на частку SO_4^{2-} припадає 95–81%, а на комплекс NaSO_4 – 5–19.

На координацію заліза в структурі Fh та його геохімічну реакційну активність по відношенню до арсенатів впливають також органічні речовини з низькою молекулярною масою, зокрема полігідроксикарбоксилати, а саме оксалати, цитрати, фумарати, широко розповсюджені у природному середовищі [39].

Адсорбцію арсенатів та арсенітів на поверхні феригідриту детально вивчено з точки зору впливу pH, концентрації фонового електроліту, ступеня окиснення арсену [13, 20]. У лужному середовищі вона регулюється електростатичним відштовхуванням між негативно зарядженими сполуками арсенатів та арсенітів

і негативно зарядженими поверхневими місцями Fh [50]. Менша величина заряду арсенітів сприяє меншому відштовхуванню та, як наслідок, меншій залежності сорбційного процесу від pH середовища. Адсорбційний максимум для арсенатів знаходиться в кислій області pH, далі адсорбція поступово знижується до pH ~ 9. Вплив pH на сорбцію арсенітів у більшості природних систем значно менший: сорбція арсенітів зростає з підвищенням значення pH, має широкий максимум в нейтральній та слабокислій областях і знижується за подальшого підвищення pH [37, 48].

Іншим важливим параметром, який характеризує сорбційний процес, є співвідношення молекул арсену та заліза. Зокрема, адсорбційні максимуми для арсенатів спостерігалися за MC As/Fe: 0,25 за значень pH 4,6 та 0,16 за pH 9,2 [50]; 0,24 за pH 4 [13]; 0,25 за pH 8 [16]. Для арсенітів максимум сорбції на феригідриті отримано за MC As/Fe: 0,31 [13]; 0,6 [50] та 0,046 і 5,0 за низьких та високих значень концентрації арсену відповідно [48].

Численні дослідження показали, що адсорбція арсенатів на поверхні феригідриту відбувається під час утворення внутрішньосферних поверхневих комплексів завдяки обміну лігандами з гідроксогрупами на поверхні мінералу [61, 67]. Адсорбція арсенатів є результатом зв'язування OH^- за значень pH 4,6 та 9,2, адсорбція арсенітів шляхом зв'язування з OH^- проходить за pH 9,2, а їх зв'язування з H^+ – за pH 4,6 [27]. Висока сорбційна щільність осаду за швидкої адсорбції арсенатів на зародкових частинках феригідриту призводить до збільшення структурного впорядкування, змен-

Вплив аніонних комплексів на сорбцію арсену феригідритом залежно від значення pH дисперсійного середовища
The influence of anion complexes on the arsenic sorbtion by ferrihydrite depending on the pH value of dispersion medium

Значення pH	Розчинні аніонні комплекси	Концентрація аніонів	
		0,01 М	0,1 М
4	H_2AsO_4^- (98 % від розчиненого As), H_3AsO_4 (2); H_2PO_4^- (100 % від розчиненого P)	$\text{PO}_4 \gg \text{Cl} \cong \text{SO}_4$	$\text{PO}_4 > \text{CO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Cl}$
7	HAsO_4^{2-} (52–63 %) та H_2AsO_4^- (48–37) відповідно; HPO_4^{2-} (48–56 %) та H_2PO_4^- (51–38) відповідно; NaHPO_4^- (1–6 %)	$\text{PO}_4 \gg \text{Cl} \cong \text{SO}_4$	$\text{PO}_4 \gg \text{SO}_4 > \text{Cl}$
8,3	HAsO_4^{2-} (95–97 %) та H_2AsO_4^- (5–3); HPO_4^{2-} (93–88); NaHPO_4^- (2–9); H_2PO_4^- (5–3); HCO_3^- (97–93 %); CO_3^{2-} , H_2CO_3 ; NaHCO_3 , NaCO_3^-	$\text{PO}_4 > \text{CO}_3 > \text{Cl} \cong \text{SO}_4$	$\text{PO}_4 > \text{CO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Cl}$
10	HAsO_4^{2-} (97–91 %), AsO_4^{3-} (3–9); HPO_4^{2-} (97–88); NaHPO_4^- (2–10); PO_4^{3-} (1–2 %)	$\text{PO}_4 > \text{SO}_4 \cong \text{Cl}$	$\text{PO}_4 > \text{SO}_4 > \text{Cl}$

шення розміру частинок та агрегації й запобігання подальшій Fe—O—Fe-полімеризації [16, 67].

Незважаючи на те, що для арсенатів однозначно встановлено утворення внутрішньо-сферних комплексів, їхня природа (геометрія) досить суперечлива. Факт існування бідентатного бінуклеарного поверхневого комплексу (2C) визнано у науковому світі [37, 61], а щодо існування бідентатного мононуклеарного (2E) та монодентатного (1V) поверхневих комплексів одностайної думки немає [36, 67]. На рис. 1 [57] наведено три типи поверхневих комплексів, що формуються у процесі фіксації арсенатних тетраедрів на поверхні феригідриту: бідентатні комплекси (2C), утворені спільним кутом між тетраедром AsO_4 та спільною гранню пар октаедрів $FeO_6/Fe(O, OH)_6$ [36, 61], бідентатні (2E) з спільною гранню між арсенатним тетраедром і вільною гранню FeO_6 [36] та монодентатні (1V) з загальним кутом між тетраедром AsO_4 та октаедром FeO_6 [16, 27].

Взаємодія феригідриту зі сполуками фосфору.

Фосфатні добрива, які широко використовуються в сільському господарстві [47], є головним джерелом надходження P в річки, озера, водоймища, верхні водоносні горизонти та резервуари, що призводить до їх евтрофікації. Отже, у сільській місцевості часто гостро постає проблема забезпечення якісною питною водою. Природний Fh є перспективним мінералом для стабілізації ґрунтових агрегатів, які утримують адсорбований фосфор [52]. Дослідження процесу зв'язування фосфору з ґрунтових розчинів фазою феригідриту дало змогу встановити вплив властивостей ґрунтів на сорбційну ємність Fh та мобільність P [51]. Ефективність адсорбції P залежить від значення pH ґрунтових розчинів, яке визначає електрокінетичний потенціал частинок феригідриту. В кислому середовищі, нижче точки нульового заряду (ТНЗ) Fh (pH ~ 5,77), частинки мають сумарний позитивний заряд і сорбційну ємність, вищу від ємності негативно заряджених частинок Fh за значення pH, вищого від їх ТНЗ.

Важливим питанням щодо фіксації сполук фосфору є фазові перетворення феригідриту в присутності фосфорвмісних сполук. Дослідження впливу ортофосфатів на окиснення гідроксикарбонатного *Green Rust* (*GR*) $GR(CO_3^{2-})$ та його перетворення на феригідрит та гетит показало: в той час як присутність фосфатів у суспензії $GR(CO_3^{2-})$ призводить до запобіган-

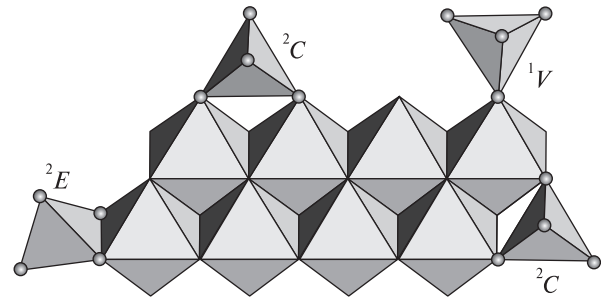


Рис. 1. Можливі поверхневі комплекси арсенатних тетраедрів на поверхні оксидів заліза [57]

Fig. 1. Possible surface complexes of arsenate tetrahedra on iron oxides [57]

ня утворення гетиту та уповільнення процесу окиснення *GR*, утворення Fh не залежить від наявності PO_4^{2-} , що пояснено авторами роботи [5] адсорбцією фосфатних сполук саме Fh, а не його прекурсором — *GR*. При цьому адсорбція фосфатів на поверхні феригідриту запобігає утворенню Fe^{2+}_{aq} та пригнічує їх каталітичний ефект.

Концентрація фосфатів та значення pH дисперсійного середовища впливають на фазові перетворення Fh у фази гетиту, гематиту, акаганейту та лепідокрокіту [17]. Так, за атомного співвідношення (AC) P/Fe >2,5% у системі утворюється слабокристалічний лепідокрокіт, а за AC P/Fe >1% в лужному середовищі — гетит. Питання довгострокової стійкості $FeO(OH)$ з адсорбованим на поверхні і в поровому просторі P розкрито в роботі [35]. Зменшення питомої площі поверхні та порового простору Fh менш притаманне зразкам, які містять P. Вірогідно, фосфати стабілізують поверхню частинок за рахунок зростання сили зв'язку між Fe і P, але осад залишається аморфним протягом двох років. Розчинення $FeO(OH)$ за умов контакту з H_2S (pH 5,5) гальмується за наявності незначної концентрації PO_4^{3-} .

Взаємодія феригідриту з радіоактивними елементами та сполуками вуглецю. Серед радіоактивних елементів у навколишньому середовищі одне з головних місць посідають уран (VI) і торій (IV). Їх взаємодія з залізооксидними та залізогідроксидними мінералами, в тому числі феригідритом, у природних умовах проходить за участю аквагідроксоформ карбону, тому подібні процеси доцільно розглядати в комплексі.

Взаємодія CO_2 з феригідритом призводить до адсорбції сполук карбону на його поверхні. За вологих умов CO_2 реагує з вільними OH^- на поверхні Fh, що призводить до утворення

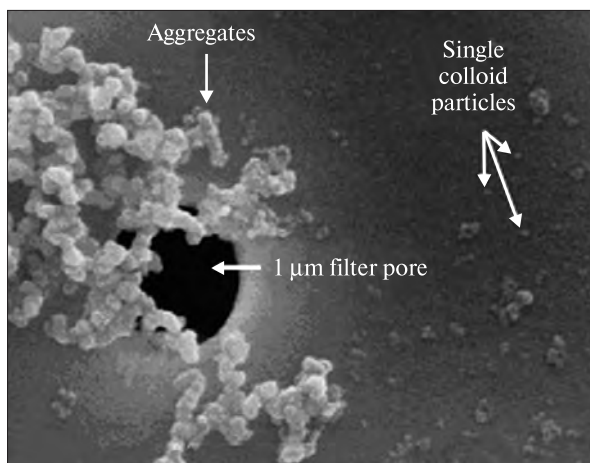


Рис. 2. SEM зображення (зб. 30000) колоїдних частинок та агрегатів близько 1 мкм пори у мембрані фільтра [63]

Fig. 2. SEM image (30000) of colloidal particles and aggregates next to a 1 μm pore in the filter membrane [63]

метастабільних бікарбонатноподібних комплексів, які руйнуються внаслідок видалення газової складової. Реакція CO_2 з гідратованим Fh призводить до утворення карбонатів (а не бікарбонатів) внаслідок виникнення водневого зв'язку між водою та поверхневими ОН місцями [22].

Уран (VI) належить до токсичних біологічно активних речовин та за окисних умов у водному середовищі знаходиться у формі уранілу (UO_2^{2+}) [64]. Дикатіон уранілу утворює розчинні комплекси з різними аніонними формами, зокрема фторидами (F^-), хлоридами (Cl^-), карбонатами (CO_3^{2-}), нітратами (NO_3^-), сульфатами (SO_4^{2-}), фосфатами ($\text{H}_x\text{PO}_4^{(3-x)-}$), силкатами ($\text{Si}(\text{OH})_4$) та ацетатами (CH_3COO^-), що сприяє зростанню мобільності урану [32]. В розчинах UO_2^{2+} може гідролізувати і, контактуючи з діоксидом вуглецю, утворювати різні карбонатні комплекси [21].

У природних системах сильна хімічна спорідненість U(VI) до Fh в діапазоні рН 5–8 виникає, наприклад, у ході змішування кислих порових розчинів рудного родовища та шахтових вод з нейтральними водами поверхневого стоку [68], унаслідок надходження у водоносні горизонти поверхневих вод, які контактують з відводами кислотних шахтових вод [29], у відвалах гірничодобувної промисловості та в сховищах радіоактивних відходів [12]. Прикладом комплексного дослідження процесу взаємодії природного феригідриту з на-

сиченими ураном (VI) шахтовими водами є дослідження [63]. Головним мінералом затоплених уранових шахт *Königstein* є колоїдний Fh (рис. 2) [63], який внаслідок низького електрокінетичного потенціалу (5–10 мВ за значень рН 6,1–6,5) швидко утворює агрегати (70–100 нм), а далі формує осадовий шар або кору на поверхні шахтових порід. Спектроскопічні дослідження довели, що зв'язування U(VI) проходить за сорбційним механізмом, а не внаслідок осадження уранвмісної фази на поверхні Fh або залучення урану до його кристалічної структури. Сульфати та силкати, присутні у шахтових водах, практично не впливають на поверхневе комплексоутворення U(VI). Десорбція уранілу проходить головним чином з утворенням ураніл-карбонатних комплексів UO_2CO_3^0 , $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. У системах з високими рівноважними концентраціями U(VI) ураніл може полімеризуватися, що спостерігається як у розчині, так і на поверхні феригідриту [24]. Старіння осаду протягом 3 діб за температури 25 °С може призвести до зменшення площі поверхні на 20 % та більше.

До найважливіших фізико-хімічних чинників, які впливають на адсорбцію урану поверхнею феригідриту, належать: значення рН та іонна сила розчину, умови надходження в систему уранілу, концентрація карбонату, парціальний тиск CO_2 . Наприклад, сорбція U(VI) на поверхні феригідриту швидко зростає за значень рН 4–6 та сильно знижується у присутності карбонатів після досягання значення рН 8 [25, 65]. У ході дослідження хімії поверхні феригідриту встановлено, що карбонати утворюють кутові бідентатні комплекси (^2C) [23], а іони уранілу — переважно бідентатні комплекси на гранях Fe-октаєдрів (^2E) [63, 65]. Спираючись на кристалографічні уявлення про структуру феригідриту, було передбачено [26], що бідентатний поверхневий комплекс $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ є головним за безкарбонатних умов. Зменшення сорбції урану Fh в сильно лужному середовищі пояснено утворенням комплексу $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$ [25].

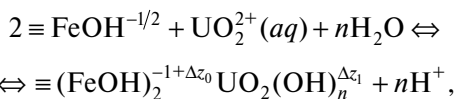
Теоретичні розрахунки процесів сорбційної взаємодії U(VI) з феригідритом наведено в низці робіт, в яких враховано, наприклад, іонну силу розчину, з яким контактує феригідрит, та співвідношення U(VI)_T і Fe(III)_T для двох бідентатних комплексів $(>\text{FeO}_2)\text{UO}_2$ та $(>\text{FeO}_2) \times \text{UO}_2\text{CO}_3^{2-}$ — модель ґрунтувалася на даних

EXAFS дослідження [65]. До інших моделей, що ілюструють сорбційну взаємодію урану з поверхнею феригідриту, належать моделі розподілу поверхневого заряду (*CD*) [24] і мультицентрового комплексоутворення (*MUSIC*) на основі конкуренційної поведінки уранілу та карбонату на поверхні феригідриту [55].

Узагальнюючи результати теоретичних досліджень, доходимо висновку, що за відносно високих значень рН та концентрації CO_3^{2-} на поверхні Fh домінує внутрішньосферний монодентатний ураніл-трис-карбонатний комплекс. У процесі гідролізу утворюються адсорбовані форми UO_2OH , які можуть взаємодіяти з CO_3^{2-} з формуванням бідентатного внутрішньосферного комплексу потрійного типу *A* $\text{UO}_2\text{CO}_3\text{OH}$, який змінює заряд поверхні частинок Fh. За таких умов не виключено утворення і потрійного типу *B* ураніл-монокарбонатного комплексу $(\text{FeO})^2-\text{COUO}_2 \times (\text{OH})_3$. Обидва типи комплексів можуть існувати за $\text{pH} \geq 7-8$, але за низького вмісту аніонів карбонату. За високих значень рН та концентрації карбонату утворюється значна кількість потрійних ураніл-карбонатних поверхневих комплексів, зокрема $(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3^{4-}$.

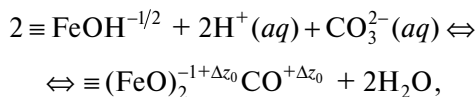
Нижче наведені головні рівняння, які описують взаємодію поверхневих комплексів феригідриту з катіонами уранілу [65].

Реакція утворення спільної грані за умов простої координації поверхневої групи $\equiv \text{FeOH}^{-1/2}$ з адсорбованим UO_2^{2+} :



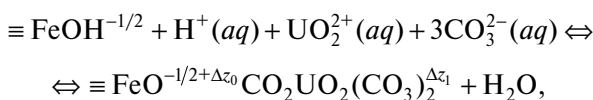
$n = 1, 2, 3 \dots$

У присутності карбонатів та зв'язування іонів CO_3^{2-} у формі $\equiv (\text{FeOH})_2\text{UO}_2(\text{OH})_n$ рівняння (1) набуває вигляду:



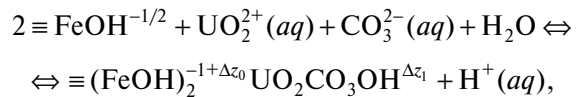
де $\Delta z_0 + \Delta z_1 = +2 - 2 = 0$ (сума зарядів адсорбованих та десорбованих компонентів).

Утворення потрійних (типу *B*) монодентатних внутрішньосферних комплексів:



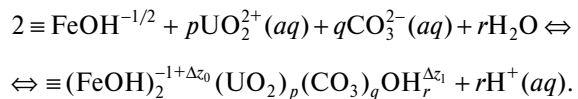
де $\Delta z_0 + \Delta z_1 = \text{сумарний заряд} = -3$ валентні одиниці.

Утворення потрійного типу *A* ураніл-монокарбонатних комплексів:



де $\Delta z_0 + \Delta z_1 = \text{сумарний заряд} = -1$ валентні одиниці.

Полімеризація комплексів:



Експериментальна перевірка моделі показала, що завдяки додаванню карбонатів адсорбція U(VI) досягає 100 % в діапазоні значень рН 6,0–10,0. У присутності 2 мМ CO_3^{2-} за значень рН > 7,0 адсорбція суттєво знижується, особливо за низького вмісту феригідриту. Додавання в систему PO_4^{3-} за низьких значень рН призводить до утворення на поверхні феригідриту потрійного комплексу $(\text{FeOH})_2\text{UO}_2\text{PO}_4^{2-}$.

Дослідження сорбції Th(IV) на поверхні дволінійного феригідриту з розчину NaClO_4 як функції від рН та іонної сили показало сто відсоткове вилучення Th за значення рН > 3,5 та незалежність сорбції від концентрації електроліту [54]. Використання моделей постійної (сталої) ємності, неелектростатичної адсорбції та дифузного подвійного шару дало змогу встановити факт утворення на поверхні феригідриту єдиного бідентатного мононуклеарного комплексу зі спільним кутом ($\equiv \text{FeO})_2\text{Th}^{2+}$, який співпадає з поверхневим комплексом, визначеним в результаті спектроскопічних досліджень. Менш вірогідним визнано утворення монодентатного комплексу FeOThOH^{2+} .

Взаємодія феригідриту зі сполуками бору. У живих організмах бор відіграє роль донора електронів, який впливає на структуру клітинних мембран і їх функціонування [44], тому його міграція у навколишньому середовищі та взаємодія із залізогідроксидними мінералами викликає підвищений інтерес.

Дослідження [44] показали, що закріплення бору на поверхні частинок Fh відбувається за рахунок зв'язування бору гідроксильними групами. Утримування бору на поверхні Fh діє як покриття, яке спричиняє підвищення на сотню градусів температури його фазового перетворення на гематит [60]. Частинки Fh з адсорбованим бором менші, порівняно з частин-

ками чистого Fh розміром 2—4 нм. Можливі координатні бору на поверхні Fh такі: тригональна (планарна) (A) та тетраедрична (B). У випадку (A) фіксація бору проходить шляхом залучення кисню борату до залізо-кисневих октаедрів, але таке впорядкування маловірогідне, тому що воно призводить до утворення містків між частинками та збільшує їхній розмір. Більш вірогідною видається модель (B), згідно з якою центральний атом бору зі структури борату закріплюється вільною неподіленою електронною парою зовнішнього кисню з октаедра феригідриту, розміщуючи бор в тетраедричній молекулярній геометрії [60].

Взаємодія феригідриту з важкими металами. Серед 3d-металів, які здатні накопичуватися в ґрунтах та транспортуватися в наземних та підземних водних системах, найнебезпечнішими для навколишнього середовища та здоров'я людини є манган, молібден, ванадій, купрум, плумбум, нікель, цинк.

Манган. У природних водах може мати ступінь окиснення II, III та IV. Внаслідок близьких значень редокс-потенціалів Mn та Fe можуть сумісно осаджуватися та накопичуватися в ґрунтах та осадах. При цьому на поверхні частинок залізгидроксидних мінералів Mn(II) окиснюється до Mn(III), а включення Mn(III) в структуру, наприклад, гетиту проходить швидше, ніж диспропорціонування Mn(III) на Mn(II) та Mn(IV). При цьому Mn(III), який вбудувався в структуру залізгидроксидних мінералів, стабільніший за Mn(III) в розчині та частіше зустрічається у природних умовах.

Відомо, що фазове перетворення Fh на гетит у лужному середовищі за механізмом розчинення є переосадженням та визначено наявністю іонів і молекул іншої природи, які в більшості випадків стабілізують Fh (перешкоджають розчиненню) [10]. Навпаки, в присутності Mn розчинність Fh зростає, що сприяє утворенню зародків гетиту та їх росту [9]. У таких системах морфологія кристалів феригідриту змінена. Дослідження структурних змін дисперсної фази Mn(II)-вмісного феригідриту та кінетики її кислотного розчинення показали їх залежність від часу старіння осаду [4]. Залучення мангану в структуру гетиту проходить інтенсивніше у випадку його додавання в зразки Fh з подальшим фазовим перетворенням феригідриту на гетит. Водночас додавання Mn в суспензію гетиту призводить до його адсорбції на поверхні α -FeOOH та

подальшому проникненню в його кристалічні ґратки.

Лабораторні дослідження взаємодії мангану з феригідритом [3] у процесі осадження суміші $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ та $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ з розчином NaOH за молярного співвідношення $\text{Mn}/(\text{Mn} + \text{Fe})$ 0,10 показали, що протягом доби Mn-Fh зразки менше окристалізувались, ніж зразки чистого Fh. Фаза добре окристалізованого гетиту з'являється лише за 20—24 год. Тобто Mn(II) уповільнює процес фазового перетворення Fh на гетит шляхом стабілізації феригідриту (перешкоджає розчиненню), але цього ефекту недостатньо для фазового перетворення феригідриту на гематит [9]. Швидкість перетворення Fh у присутності Mn(II) незначно нижча, ніж чистого Fh. Дослідження параметрів елементарної комірки показали, що в присутності Mn довжина *a* та *c* зменшується порівняно з чистим Fh, а довжина *b*, навпаки, збільшується. Показово, що аналогічне викривлення елементарної комірки було простежено і за Mn заміщення у структурі гетиту [4]. У процесі старіння суспензії чистого Fh параметри елементарної комірки мають близькі значення, за виключенням параметра *a*, який зменшується. Для манганзаміщеного Fh викривлення параметрів комірки починається після 8 год старіння суспензії, що вказує на їх залежність не тільки від Mn/Fe заміщення, а й від тривалості старіння.

Молібден, ванадій, вольфрам. Молібден і ванадій належать до важливих для всіх живих організмів біологічних речовин: брак або надлишок цих елементів може призвести до порушення ферментативних (біокаталітичних) процесів [30, 43]. Вольфрам широко використовується в промисловості; у природних умовах він асоційований з шеелітом CaWO_4 та вольфрамітом $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$. До природного середовища він надходить, наприклад, внаслідок використання зимових шин на автомобілях.

За відносно високих значень Eh молібден та вольфрам існують у гексавалентному стані WO_4^{2-} і MoO_4^{2-} та їх похідних сполуках. За значень $\text{pH} > 4,4$ дисоційовані форми WO_4^{2-} та MoO_4^{2-} переважають над недисоційованими, а за значення $\text{pH} < 4,4$ іони Mo та W утворюють кислоти $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ та $\text{WO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, в яких молібден і вольфрам координують шість атомів кисню замість чотирьох. За високих значень концентрації (> 1 — 10 мМ) та низьких значень pH молібден і вольфрам полімеризу-

ються з утворенням різних полімолібдатних/полівольфраматних форм [11]. Геохімічні цикли MoO_4^{2-} та WO_4^{2-} в навколишньому середовищі контролюються адсорбцією, іонним обміном або комплексоутворенням з різними біо- та геосорбентами, зокрема з феригідритом [20]. Оксиди заліза також визначені ефективними сорбентами для обох аніонів [6]. Механізм зв'язування проходить за рахунок комплексоутворення на поверхні залізооксидних мінералів шляхом утворення моно- та бідентатних комплексів. Адсорбція молібдатів сильно залежить від значення рН: в ґрунтах MoO_4^{2-} та WO_4^{2-} сорбуються переважно за низьких значень рН; за значень рН > 9 адсорбція мінімальна. В цілому, залежності адсорбції MoO_4^{2-} 2LFh тотожні залежностям, отриманим для адсорбції MoO_4^{2-} гетитом [6].

На поверхні Fh атоми молібдену оточені трьома-чотирима атомами кисню на відстані 1,73–1,75 Å без додаткової координаційної оболонки та знаходяться переважно у формі тетраедричного MoO_4^{2-} . Згідно з даними РФА, хемосорбція молібдену на поверхню Fh ефективно гальмує ріст його частинок та зберігає дисперсність продукту його фазового перетворення — гематиту за високих значень температури [69].

Дослідження адсорбції Mo та V на поверхню Fh показало залежність її інтенсивності від значення рН дисперсійного середовища та більшу спорідненість ванадію до поверхні 2LFh порівняно з Mo [7]. Для експерименту було вибрано 2LFh з площею поверхні згідно БЕТ = 193 м²/г, ТНЗ = 7,96 та розміром індивідуальних частинок ~ 3–5 нм. Сорбція аніонів Mo та V на поверхню Fh тривала 20 хв, але ванадій мав вищу адсорбційну здатність у більшому інтервалі значень рН, ніж молібден. За низьких значень рН адсорбція проходить з утворенням двох монодентатних комплексів, еквівалентних молібденовій та вольфрамовій кислотам. Сорбційні процеси нижче ТНЗ Fh проходять за вірогідним механізмом хемоадсорбції. Вище ТНЗ феригідриту виникає більша конкуренція за доступні поверхневі місця між OH^- та аніонами Mo і V розчину. За наявності в системі ванадію та фосфору атоми P (55 %) і V (45 %) займають практично однаково кількість місць на поверхні Fh. У присутності фосфору і молібдену в системі сорбується переважно фосфор (97 %).

Нікель, плюмбум, купрум. Дослідження фазового перетворення Fh за умов його сумісного осадження з Mn, Co, Ni, Cu дотепер належить до дискусійних питань: водночас як в роботі [19] показано зниження швидкості кристалізації феригідриту, яке корелює зі зростанням стабільності метал-феригідритних поверхневих комплексів, у дослідженні [14], навпаки, показано незалежність кінетики фазового перетворення Fh під час сорбції нікелю та плюмбуму від стабільності поверхневих комплексів. Ступінь кристалічності Fh за наявності нікелю знижується зі зростанням співвідношення Ni/Pb за значення рН 11, але зростає в присутності плюмбуму або малих значень концентрації нікелю за значення рН 6. Виходячи з розмірів іонів, Ni (69 пм) може утворювати з Fh тверді розчини, а Pb (119 пм) не входить у його структуру та залишається внутрішньосферним комплексом на поверхні гетиту. У ході старіння осаду частина Ni залишається в його структурі, а Pb утворює поверхневі комплекси та асоціює зі слабоокристалізованими частинками оксигідроксиду заліза.

Фізико-хімічними чинниками, які безпосередньо впливають на сорбцію Pb поверхнею Fh, є значення рН дисперсійного середовища, час контакту феригідриту з плюмбумвмісними розчинами, структура Fh та наявність у системі конкурентних іонів (Cu) та/або фульвінової кислоти. Сорбційний процес відбувається за рахунок повільної внутрішньочастинкової дифузії кількох комплексів [56]. Для обох металів (Cu, Pb), згідно з даними XAFS, тип поверхневих комплексів — внутрішньосферний бідентатний зі спільною гранню (²E). На вихідному етапі, за умов швидкої адсорбції, конкуренція плюмбуму та міді за поверхневі місця на Fh незначна. Абсолютна кількість сорбованої міді більша за кількість плюмбуму внаслідок різниці діаметрів іонів ($\text{Cu}^{2+} = 87$, а $\text{Pb}^{2+} = 143$ пм), що дає змогу міді проникати у вузькі пори феригідриту. Фульвінова кислота за вихідної концентрації 100 мг/дм³, що відповідає вмісту розчинної органічної речовини у ґрунтових розчинах, сорбується на 70–90 % протягом 20 хв залежно від методу отримання Fh, а після введення металів рівень сорбції зростає до 94 та 85 % відповідно. Водночас сорбція Cu та Pb зменшується внаслідок утворення розчинних метал-фульвінових комплексів. Фульвінова кислота створює дифузійний бар'єр між розчином та поверхневими

місцями Fh. Тривала адсорбція сильно знижує значення концентрації металів у розчині. Для кінетики процесу головними чинниками контролю є морфологія частинок Fh та температура (6–24 °C).

Дослідження сорбції Pb(II) на Fh як функції від рН (4,0–8,0), іонної сили (10^{-3} – 10^{-1} М NaNO₃) та концентрації адсорбату (10^{-8} – 10^{-3} М Pb(NO₃)₂) за методами XANES та XAS показало, що іони Pb(II) утворюють на поверхні Fh внутрішньосферні комплекси Pb₄(OH)₄^{4-(aq)} без блокування їх першої гідратної оболонки шляхом тетраедричної координації Pb(II) з поверхневими лігандами OH або O [62]. За значень рН ≥ 5,0 на поверхні утворюються переважно бідентатні комплекси зі спільною гранню (²E); відстань між атомами Fe та Pb складає ~3,34 Å. За даних XAS, під час сорбції Pb(II) на Fh (рН 4,5) визначено дві відстані Pb–Fe зв'язку: 3,34 та 3,89 Å, що припускає формування змішаних моно- та бідентатних сорбційних комплексів: ²C, ²E, ¹V. Загалом, за сталого значення рН (5,5–6,5) конфігурація сорбційних комплексів не залежить від концентрації адсорбату; за значення рН 5,0 сорбційний механізм не залежить і від методу отримання Fh, присутності інших катіонів та часу контакту.

Станум. Дослідження впливу стануму на перетворення феригідриту, проведене за допомогою методів РФА та месбауерівської спектроскопії на модельних зразках Fh, які містили від 10 до 90 % Sn, показало, що зі зростанням вмісту Sn, рефлекс відбиття площини (110) Fh зсувається в бік більших значень *d*, в той час як для площини (300) значення *d* зростає до максимуму, а потім різко зменшується [34]. Значення ізомерного зсуву δ та квадрупольного розщеплення Δ для ⁵⁷Fe у месбауерівських спектрах зростає, а ширина спектральної лінії Γ залишається сталою. У месбауерівських спектрах ¹¹⁹Sn значення δ зменшується зі зростанням вмісту Sn, а значення Δ та Γ , навпаки, збільшуються. За значення вмісту Sn > 50 % поверхня феригідриту перенасичується і на ній починають розвиватися вторинні станумвмісні структури (Sn-октаедри).

Цинк. У водних розчинах за помірних або низьких значень концентрації та рН Zn²⁺ знаходиться у формі гекса- або гептакоординованих сполук; за умов гідролізу Zn²⁺ (рН ~ 9,0) можлива фізична адсорбція Zn(OH)₂(OH)₂ на поверхні деяких мінералів з утворенням в

умовах насичення мономолекулярного поверхневого шару. Утворення полімеризованого гідроксиду цинку проходить за значення рН ≥ 6,5 та ступеня покриття поверхні ~ 50 % відносно моношару $-(Zn/(Fe + Zn) < 0,12)$. Цинк (Zn²⁺) може взаємодіяти з поверхнею Fh та FeOОН, наприклад, заміщуючи Fe³⁺ в октаедричній координації з нейтралізацією заряду за рахунок додаткового протонування поверхні. Такий процес може проходити за низьких значень рН та з його підвищенням завдяки зміні поверхневої геометрії залізооксидних мінералів. Утворення твердих розчинів за сумісного осадження, в яких Zn²⁺ заміщує Fe³⁺ в структурі Fh, потребує більш складної перебудови структури: заміна O²⁻ гідроксидом або утворення систематичних кисневих вакансій. Катіони цинку сорбуються у формі ізованих частково гідролізованих аквакомплексів, які можуть утворювати на поверхні мінералів внутрішньо- та зовнішньосферні тетра-, октаедричні та змішані координаційні комплекси з Fe³⁺.

Дослідження процесів комплексоутворення та осадження цинку на поверхні 2LFh методами XAS, XANES та EXAFS залежно від C_{Zn(II)} і типу вихідного матеріалу показало [66], що типовий поверхневий цинквмісний комплекс характеризується відстанню Zn–O ~ 1,97 Å та координаційним числом ~ 4,0, пов'язаним з тетраедричною кисневою координацією. У дисперсійному середовищі відстань Zn–O становить ~2,11 Å, координаційне число — 6 або 7. Згідно з даними XANES, у другому шарі катіонів осаджених зразків знаходиться ~4 Zn–Fe найближчих сусідів на відстані 3,44 Å, а в адсорбованих зразках близько двох Zn–Fe сусідів на такій же відстані. Схема процесу комплексоутворення Zn на поверхні Fh представлена на рис. 3 [66]. Цинквмісні внутрішньосферні бідентатні сорбційні комплекси за низької адсорбційної щільності зв'язують O-вершини з прилеглими спільними гранями Fe(O,OH)₆-октаедрів. Геометрія осаджених комплексів подібна, але присутні й полідентатні комплекси, які пов'язують O-вершини з більш ніж двома прилеглими спільними гранями поліедрів. Отриманий результат заперечує як входження Zn в структуру Fh з утворенням твердого розчину, так і утворення інших Zn–Fe осадів та пояснюється утворенням полімеризованого гідроксиду цинку з переважно тетраедричною координацією. За біль-

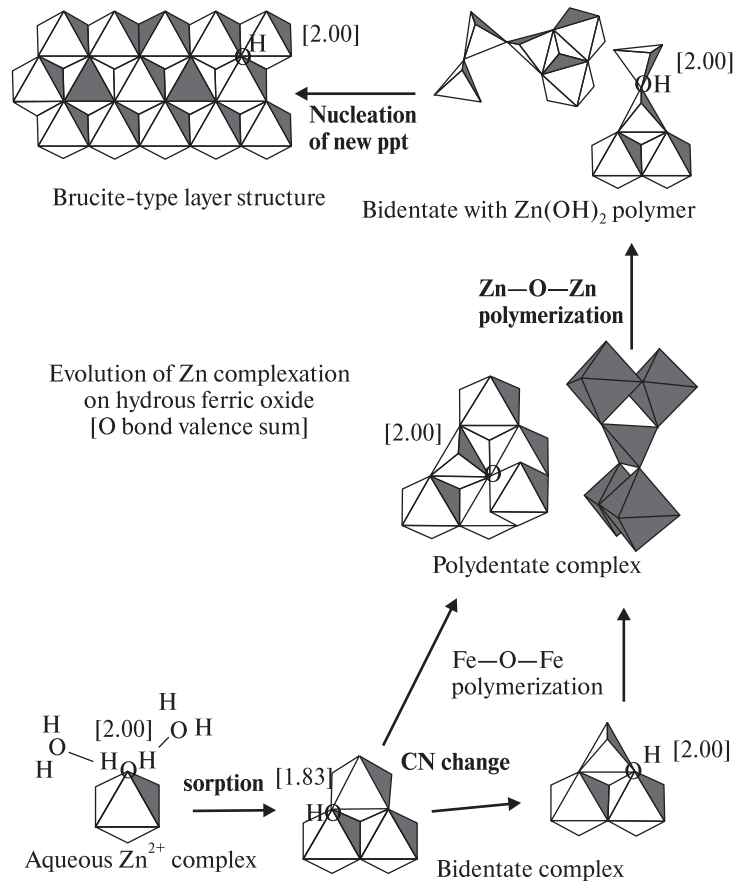


Рис. 3. Молекулярні моделі та аналіз валентних зв'язків для сорбції та сумісного осадження Zn [66]

Fig. 3. Molecular models and valence-bond analysis for Zn sorption and precipitation [66]

шого завантаження поверхні тип комплексів принципово змінюється і утворюється структура з октаедричною координацією цинку та топологією бруситового шару.

Моделювання процесу сумісного осадження катіонів Zn з Fh, проведене за даними TEM [38], показало, що індивідуальні частинки осаду мають розмір 2–6 нм, а їх агрегати досягають 50–400 нм; ~5 % атомів Zn гомогенно розподілені в структурі Fh. Представлено дві моделі зв'язування цинку: шляхом утворення твердих розчинів і поверхневої адсорбції, але зв'язування за кожним з механізмів проходить на різних сорбційних гранях Fh. Середнє координаційне число становить 4,4; згідно алгебраїчного розрахунку утворюється 20 % октаедрично- та 80 % тетраедричноскоординованого Zn, при цьому з кожних 20 % загального сорбованого Zn в структуру Fh входить лише 1 %. Під час утворення твердих розчинів з малим розміром частинок (~5 нм) збільшується загальна площа поверхні, що сприяє зростанню кількості сорбованого Zn. Таким чином, об'єднання процесів сумісного осадження та поверхневої адсорбції покращує ступінь зв'язування цинку фазою феригідриту.

Взаємодія феригідриту з органічними речовинами.

Молекули більшості природних органічних речовин (ОР) мають розміри, які не дають змоги проникати їм крізь мікропори (<2 нм) [28], дифузія в міжчастинковий простір обмежується розміром мезопор (2–10 нм). Полімери та поліелектроліти, адсорбуючись на поверхню дисперсних мінералів, змінюють її конфігурацію внаслідок поступового прямого закріплення лігандів, що призводить до зниження десорбційних властивостей. Подібний механізм характерний для сорбційної взаємодії природних ОР з залізооксидними мінералами, в тому числі й з феригідритом. Під час контакту частинок з розчинами, які не містять ОР або де її кількість обмежена, та за незначних значень концентрації неорганічних аніонів (фосфатів) хід реакції контролює дифузія або просторова реорганізація. Сорбція на мікро- або мезопористих мінералах може стабілізувати ОР, перешкодити її розкладу в ґрунтах. Формування сильних зв'язків, які знижують десорбцію, є одним з пояснень цього ефекту. З часом ОР може змінювати поверхневу конфігурацію або надходити в міжчастинковий простір. У ході дослідження

сорбційно-десорбційної взаємодії феригідриту з ОР [28] було встановлено, що з часом ОР втрачає десорбційну здатність внаслідок утворення додаткових хімічних зв'язків на поверхні через обмін лігандами, а не за рахунок дифузії у вузькі пори. Цей процес супроводжується зниженням хімічної (під час обробки NaOCl) та біологічної деструкції Fh.

Дослідження фізичних та структурних властивостей Fh, утвореного в присутності екзополісахаридів рослинного та мікробіального походження (полігалактоуронової кислоти (PGA), альгінату, ксантану) [40] показало, що внаслідок надходження полісахаридів у міжчастинкові пори Fh під час його формування полімери неминуче змінюють просторове впорядкування частинок порівняно з чистим Fh. У результаті полісахариди ефективно зменшують дифузію N₂ та CO₂ в ліофілізованих осадах Fh і, відповідно, специфічну площу поверхні та <10 нм поровість.

У нейтральному середовищі поліуронати подібно до PGA та алгінатів стабілізують Fh стерично та електростатично, що, вірогідно, збільшує його геохімічну реакційну здатність порівняно з чистим Fh, який залишається в коагульованому стані. Зменшення пористості композитів феригідриту з екзополісахаридами до 85 %, питомої площі їх поверхні до 87 % та ζ-потенціалу частинок передбачає відмінність і в геохімічній реакційній здатності чистого Fh та органічних композитів на його основі.

Висновки. 1. У попередніх частинах огляду було висвітлено результати сучасних досліджень кристалічної структури феригідриту, методи його отримання в лабораторних умовах, фазові перетворення. Показано розвиток феригідриту в природних умовах (пойменних відкладах та річках, ґрунтах, гідротермальних джерелах); транспортування в льодовиках, айсбергах, еоловому пилу; накопичення в океанах, а також його розвиток на поверхні заліза та сталей; підкреслено роль мікроорганізмів в описаних процесах.

2. Феригідрит відіграє надзвичайно важливу роль у геохімічних циклах низки хімічних елементів і здатен переводити їхні сполуки у менш мобільний та токсичний стан. Взаємодія феригідриту з компонентами навколишнього середовища в більшості випадків призводить до уповільнення процесу його фазових перетворень.

3. Головними процесами взаємодії Fh з катіонами, аніонами, органічними та неорганічними молекулами є їх сумісне осадження, адсорбція, поверхневе комплексоутворення, іонний обмін і входження в структуру феригідриту або продуктів його фазових перетворень. Встановлення механізмів та термодинамічних параметрів реакцій взаємодії оксидів та оксигідроксидів заліза, зокрема феригідриту, з токсичними сполуками, які потрапляють у ґрунти або водні екосистеми, є надзвичайно важливим для встановлення їх геохімічного циклу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лавриненко О.М. Феригідрит : лабораторний синтез, структура та фазові перетворення // Мінерал. журн. — 2011. — 33, № 4. — С. 12–26.
2. Лавриненко О.М. Феригідрит у природі // Там само. — 2012. — 34, № 2. — С. 3–16.
3. Alvarez M., Rueda E.H., Paiva-Santos C.O., Sileo E.E. The Influence of Mn(II) and Aging Time in the Ferrihydrite to Goethite Transformation // Open Miner. J. — 2008. — 2. — P. 17–21.
4. Alvarez M., Sileo E.E., Rueda E.H. Effect of Mn(II) incorporation on the transformation of ferrihydrite to goethite // Chem. Geol. — 2005. — 216. — P. 89–97.
5. Benali O., Abdelmoula M., Refait Ph., Gnin J.-M.R. Effect of orthophosphate on the oxidation products of Fe(II)-Fe(III) hydroxycarbonate : The transformation of green rust to ferrihydrite // Geochim. et cosmochim. acta. — 2001. — 65 (11). — P. 1715–1726.
6. Bibak A., Borggaard O.K. Molybdenum adsorption by aluminium and iron oxides and humic acid // Soil Sci. — 1994. — 158. — P. 323–327.
7. Brinza L., Benning L.G., Statham P.J. Adsorption studies of Mo and V onto ferrihydrite // Miner. Mag. — 2008. — 72 (1). — P. 385–388.
8. Chao T.T., Theobald J.P.K. The significance of secondary iron and manganese oxides in geochemical exploration // Econ. Geol. — 1976. — 71. — P. 1560–1569.
9. Cornell R.M., Giovanoli R. Effect of manganese on the transformation of ferrihydrite into goethite and jacobite in alkaline media // Clays and Clay Miner. — 1987. — 35. — P. 11–20.
10. Cornell R.M., Schwertmann U. The iron oxides : structure, properties, reactions, occurrence and uses. — 2nd ed. — Weinheim, German : Wiley-VCH, 2003. — 703 p.
11. Cruywagen J.J. Protonation, oligomerization, and condensation reactions of vanadate(V), molybdate(VI), and tungstate(VI) // Adv. Inorg. Chem. — 2000. — 49. — P. 127–182.
12. Davis J.A., Meece D.E., Kohler M., Curtis G.P. Approaches to surface complexation modeling of uranium (VI) adsorption on aquifer sediments // Geochim. et cosmochim. acta. — 2004. — 68 (18). — P. 3621–3641.

13. *Dixit S., Hering J.G.* Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals : Implications for arsenic mobility // *Environ. Sci. and Technol.* — 2003. — **37** (18). — P. 4182—4189.
14. *Ford R.G., Kemner K.M., Bertsch P.M.* Influence of sorbate-sorbent interactions on the crystallization kinetics of nickel- and lead-ferrhydrite coprecipitates // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 1999. — **63** (1). — P. 39—48.
15. *Frau F., Addari D., Atzei D. et al.* Influence of Major Anion on As(V) Adsorption by Synthetic 2-line Ferrhydrite. Kinetic Investigation and XPS Study of the Competitive Effect of Bicarbonate // *Water, Air, and Soil Pollut.* — 2010. — **205**. — P. 25—41.
16. *Fuller C.C., Davis J.A., Waychunas G.* Surface-Chemistry of Ferrhydrite. 2. Kinetics of Arsenate Adsorption and Coprecipitation // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 1993. — **57** (10). — P. 2271—2282.
17. *Galvez N., Barron V., Torrent J.* Effect of phosphate on the crystallization of hematite, goethite, and lepidocrocite from ferrhydrite // *Clays and Clay Miner.* — 1999. — **47** (3). — P. 304—311.
18. *Gilbert B., Ono R.K., Ching K.A., Kim Ch.S.* The effects of nanoparticle aggregation processes on aggregate structure and metal uptake // *J. Colloid and Interface Sci.* — 2009. — **339**. — P. 285—295.
19. *Giovanoli R., Cornell R.M.* Crystallization of metal substituted ferrhydrites // *Z. Pflanzenern. und Bodenkd.* — 1992. — **155**. — P. 455—460.
20. *Goldberg S.* Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* — 2002. — **66**. — P. 413—421.
21. *Guillaumont R., Fanghanel T., Neck V. et al.* Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium / Eds F.J. Mompean, M. Illemassene, C. Domenech-Orti, K. Ben Said. — Amsterdam : Elsevier B.V., 2003. — 970 p.
22. *Hausner D.B., Bhandari N., Pierre-Louis A.-M. et al.* Ferrhydrite reactivity toward carbon dioxide // *J. Colloid and Interface Sci.* — 2009. — **337** (2). — P. 492—500.
23. *Hiemstra T., Rahnemaie R., Van Riemsdijk W.H.* Surface complexation of carbonate on goethite : IR spectroscopy, structure and charge distribution // *Ibid.* — 2004. — **278**. — P. 282—290.
24. *Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H., Rossberg A., Ulrich K.-U.* A surface structural model for ferrhydrite II : Adsorption of uranyl and carbonate // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 2009. — **73**. — P. 4437—4451.
25. *Ho C.H., Miller N.H.* Adsorption of uranyl species from bicarbonate solution onto hematite particles // *J. Colloid and Interface Sci.* — 1986. — **110**. — P. 165—171.
26. *Hsi C.-K.D., Langmuir D.* Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides : Application of the surface complexation site-binding model // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 1985. — **49**. — P. 1931—1941.
27. *Jain A., Raven K.P., Loeppert R.H.* Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrhydrite : Surface Charge Reduction and Net OH-Release Stoichiometry // *Environ. Sci. and Technol.* — 1999. — **33** (8). — P. 1179—1184.
28. *Kaiser K., Mikutta R., Guggenberger G.* Increased Stability of Organic Matter Sorbed to Ferrhydrite and Goethite on Aging // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* — 2007. — **71** (3). — P. 711—719.
29. *Kimball B.A., Callender E., Axtmann E.V.* Effects of colloids on metal transport in a river receiving acid mine drainage, upper Arkansas River, Colorado, USA // *Appl. Geochem.* — 1995. — **10**. — P. 285—306.
30. *Kisker C., Schindelin H., Rees D.C.* Molybdenum-cofactor-containing enzymes : Structure and mechanism // *Annu. Rev. Biochem.* — 1997. — **66**. — P. 233—267.
31. *Lavrynenko O.M.* Nanosized iron oxide and hydroxide minerals as products of the phase formation in iron — carbon — water — oxygen systems // *Nanostudies.* — 2011. — No 4. — P. 5—40.
32. *Logue B.A., Smith R.W., Westall J.C.* U(VI) adsorption on natural iron-coated sands : comparison of approaches for modeling adsorption on heterogeneous environmental materials // *Appl. Geochem.* — 2004. — **19** (12). — P. 1937—1951.
33. *Lovley D.R.* Environmental Microbe-Metal Interactions. — Washington, DC : Amer. Soc. for Microbiol. ASM, 2000. — 405 p.
34. *Mabe D.R., Khasanov A.M., Stevens J.G.* A novel investigation of tin-doped ferrhydrite nanoparticles // *Hyperfine Interact.* — 2005. — **165**. — P. 209—213.
35. *Makris K.C., Harris W.G., O'Connor G.A., El-Shall H.* Long-term phosphorus effects on evolving physico-chemical properties of iron and aluminum hydroxides // *J. Colloid and Interface Sci.* — 2005. — **287**. — P. 552—560.
36. *Manceau A.* The mechanism of anion adsorption on iron oxides — evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free Fe(O, OH)₆ edges // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 1995. — **59**. — P. 3647—3653.
37. *Manning B.A., Fendorf S.E., Goldberg S.* Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite : Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes // *Environ. Sci. and Technol.* — 1998. — **32**. — P. 2383—2388.
38. *Martin S., Zhu Ch., Rule J. et al.* A high-resolution TEM-AEM, pH titration, and modeling study of Zn²⁺ coprecipitation with ferrhydrite // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 2005. — **69** (6). — P. 1543—1553.
39. *Mikutta Ch., Frommer J., Voegelin A. et al.* Effect of citrate on the local Fe coordination in ferrhydrite, arsenate binding, and ternary arsenate complex formation // *Ibid.* — 2010. — **74**. — P. 5574—5592.
40. *Mikutta Ch., Mikutta R., Bonneville S. et al.* Synthetic coprecipitates of exopolysaccharides and ferrhydrite. Pt. I : Characterization // *Ibid.* — 2008. — **72**. — P. 1111—1127.
41. *Morin G., Juillot F., Casiot C. et al.* Bacterial formation of goethite and mixed arsenic (III) or arsenic (V)-iron (III) gels in the Carnoules acid mine drainage, France : A XANES, XRD, and SEM study // *Environ. Sci. and Technol.* — 2003. — **37**. — P. 1705—1712.

42. *Morton W.E., Dunnette D.A.* Arsenic in the Environment. Pt. 2 : Human Health and Ecosystem Effects / Ed. J.O. Nriagu. — New York : Wiley, 1994. — P. 17—34.
43. *Mukherjee B., Patra B., Mahapatra S. et al.* Vanadium — an element of atypical biological significance // *Toxicol. Let.* — 2004. — **150**. — P. 135—143.
44. *Nielsen F.H.* Biochemical and physiologic consequences of boron deprivation in Humans // *Environ. Health Perspect.* — 1994. — **102** (suppl. 7). — P. 59—63.
45. *Oremland R.S., Stolz J.F.* The ecology of arsenic // *Science.* — 2003. — **300**. — P. 939—943.
46. *Paktunc D., Dutrizac J., Gertsman V.* Synthesis and phase transformations involving corodite, ferric arsenate and arsenical ferrihydrite : Implications for arsenic mobility // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 2008. — **72**. — P. 2649—2672.
47. *Parry R.* Agricultural phosphorus and water quality : A U.S. Environmental Protection Agency perspective // *J. Environ. Qual.* — 1998. — **27**. — P. 258—261.
48. *Pierce M., Moore C.* Adsorption of arsenite on amorphous iron hydroxide from dilute aqueous solution // *Environ. Sci. and Technol.* — 1980. — **14**. — P. 214—216.
49. *Rancourt D.G., Fortin F., Pichler T. et al.* Mineralogy of a natural As-rich hydrous ferric oxide coprecipitate formed by mixing of hydrothermal fluid and seawater : Implications regarding surface complexation and color banding in ferrihydrite deposits // *Amer. Miner.* — 2001. — **86**. — P. 834—851.
50. *Raven K.P., Jain A., Loeppert R.* Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite : Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes // *Environ. Sci. and Technol.* — 1998. — **32** (3). — P. 344—349.
51. *Rhoton F.E., Bigham J.M.* Phosphate Adsorption by Ferrihydrite-Amended Soils // *J. Environ. Qual.* — 2005. — **34**. — P. 890—896.
52. *Rhoton F.E., Rmkens M.J.M., Bigham J.M. et al.* Ferrihydrite influence on infiltration, runoff, and soil loss // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* — 2003. — **67**. — P. 1220—1226.
53. *Riveros P.A., Dutrizac J.E., Spencer P.* Arsenic disposal practices in the metallurgical industry // *Can. Met. Quart.* — 2001. — **40** (4). — P. 395—420.
54. *Rojo I., Seco F., Rovira M. et al.* Thorium sorption onto magnetite and ferrihydrite in acidic conditions // *J. Nucl. Mater.* — 2009. — **385** (2). — P. 474—478.
55. *Rossberg A., Ulrich K.-U., Weiss S. et al.* Identification of Uranyl Surface Complexes on Ferrihydrite : Advanced EXAFS Data Analysis and CD-MUSIC Modeling // *Environ. Sci. and Technol.* — 2009. — **43**. — P. 1400—1406.
56. *Scheinost A.C., Abend S., Pandya K.I., Sparks D.L.* Kinetic Controls on Cu and Pb Sorption by Ferrihydrite // *Ibid.* — 2001. — **35**. — P. 1090—1096.
57. *Sherman D.M., Randall S.R.* Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides : Structural mechanism from ab initio molecular geometrics and EXAFS spectroscopy // *Geochim. et cosmochim. acta.* — **67**. — P. 4223—4230.
58. *Stevens J.G., Khasanov A.M., Grasette White M.S.* Ferrihydrite Modification by Boron Doping // *Hyperfine Interact.* — 2003. — **151/152**. — P. 283—290.
59. *Stevens J.G., Khasanov A.M., Mabe D.R.* Mössbauer and X-Ray Diffraction Investigations of a Series of B-Doped Ferrihydrites // *Ibid.* — 2005. — **161**. — P. 83—92.
60. *Stipp S.L.S., Hansen M., Kristensen R. et al.* Behavior of Fe-oxides relevant to contaminant uptake in the environment // *Chem. Geol.* — 2002. — **190**. — P. 321—337.
61. *Sun X.H., Doner H.E.* An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR // *Soil Sci.* — 1996. — **161**. — P. 865—872.
62. *Trivedi P., Dyer J.A., Sparks D.L.* Lead Sorption onto Ferrihydrite. 1. A Macroscopic and Spectroscopic Assessment // *Environ. Sci. and Technol.* — 2003. — **37**. — P. 908—914.
63. *Ulrich K.-U., Rossberg A., Foerstendorf H. et al.* Molecular characterization of uranium (VI) sorption complexes on iron(III)-rich acid mine water colloids // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 2006. — **70**. — P. 5469—5487.
64. *Vandenhove H., Van Hees M., Wannijn J. et al.* Can we predict uranium bioavailability based on soil parameters? Pt 2 : soil solution uranium concentration is not a good bioavailability index // *Environ. Pollut.* — 2007. — **145** (2). — P. 577—586.
65. *Waite T.D., Davis J.A., Payne T.E. et al.* Uranium (VI) adsorption to ferrihydrite : Application of a surface complexation model // *Geochim. et cosmochim. acta.* — 1994. — **58**. — P. 5465—5478.
66. *Waychunas G.A., Fuller C.C., Davis J.A.* Surface complexation and precipitate geometry for aqueous Zn(II) sorption on ferrihydrite I : X-ray absorption extended structure spectroscopy analysis // *Ibid.* — 2002. — **66** (7). — P. 1119—1137.
67. *Waychunas G.A., Rea B.A., Fuller C.C., Davis J.A.* Surface Chemistry of Ferrihydrite : Pt 1. EXAFS Studies of the Geometry of Coprecipitated and Adsorbed Arsenate // *Ibid.* — 1993. — **57**. — P. 2251—2269.
68. *Zänker H., Richter W., Hüttig G.* Scavenging and immobilization of trace contaminants by colloids in the waters of abandoned ore mines // *Colloids Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects.* — 2003. — **217**. — P. 21—31.
69. *Zhao J., Feng Z., Huggins F.E. et al.* Role of molybdenum at the iron oxide surface // *J. Catal.* — 1994. — **148**. — P. 194—197.
70. *Zobrist J., Dowdle P.R., Davis J., Oremland R.* Mobilization of arsenite by dissimilatory reduction of adsorbed arsenate // *Environ. Sci. and Technol.* — 2000. — **34** (22). — P. 4747—4753.

Надійшла 10.12.2012

Е.Н. Лавриненко

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕРРИГИДРИТА С ВЕЩЕСТВАМИ-ЗАГРЯЗНИТЕЛЯМИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

В третьей части обзора приведены результаты анализа литературных источников, посвященных исследованию взаимодействия ферригидрита с микроэлементами, тяжелыми металлами, органическими молеку-

лами и другими токсичными веществами, которые существуют в природной среде изначально или поступили в нее в результате деятельности человека. Основными механизмами их связывания с фазой ферригидрита служат адсорбция, поверхностное комплексообразование и совместное осаждение.

O.M. Lavrynenko

INTERACTION OF FERRIHYDRITE WITH SUBSTANCES-CONTAMINANTS OF THE ENVIRONMENT

The first part of review was devoted to studying the methods of ferrihydrite synthesis in laboratory conditions, its crystalline peculiarities, and phase transformation into goethite, lepidocrocite and hematite structures. The processes of the nucleation and growing of ferrihydrite particles under natural and anthropogenic conditions were shown in the second part of the review. The main storage of ferrihydrite nanoparticles is considered to be oceans, but the other important places of ferrihydrite formation are located in continental shelf, aeolian mineral dust, aquifers, rivers, hydrothermal vents at alias. Ferrihydrite plays a key role not only in general geochemical cycles of

iron and disperse iron oxides and hydroxides, but in general geochemical cycles of different chemical species due to its sorption properties and chemical activity. The third part of the review is devoted to description of the mechanisms of bonding ferrihydrite with different chemical species, such as arsenate and arsenite, uranyl, phosphate, heavy metals, organic molecules. The coordination of ferrihydrite surface complexes depends on the chemical nature of species and can change under sorption, but the most typical surface geometry includes the bidentate binuclear and bidentate mononuclear, and monodentate mononuclear complexes. The interaction of ferrihydrite with different species, such as anions, cations and neutral organic and inorganic molecules, usually leads to slowing down the processes of its phase transformation and changing phase composition and physicochemical properties of the final products of the reactions — iron oxides, oxyhydroxides, and spinel ferrites. The microorganisms assist the processes of bonding species with ferrihydrite surface and its phase transformation under oxic and anoxic conditions in biotic-abiotic systems. The optimal condition for bonding of As, U, P, Zn, Cu, Pb, Mo, Sn et al. with ferrihydrite was found and the possibility of the usage of ferrihydrite as a natural sorbent for extraction of different pollutants from water media was shown.

УДК (549.766 + 549.761) : 548.5 : 553.632(477)

В.О. Дяків¹, В.І. Павлишин¹, Н.Т. Білик²

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка
03022, м. Київ, Україна, вул. Васильківська, 90
E-mail: dyakivw@yahoo.com

² Львівський національний університет імені Івана Франка
79005, м. Львів, Україна, вул. Грушевського, 4

МІНЕРАЛОГІЧНІ ПРОТЕКТОРИ ДЕЗІНТЕГРАЦІЇ СОЛЯНО-ГЛИНИСТИХ ПОРІД У ПРОЦЕСІ МОКРОЇ КОНСЕРВАЦІЇ ГІРНИЧИХ ВИРОБОК КАЛІЙНИХ РОДОВИЩ ПЕРЕДКАРПАТТЯ

Проаналізовано особливості мокрої консервації рудника № 2 Стебницького родовища та Домбровського кар'єру Калуш-Голинського родовища калійних солей. Встановлені три головні мінералогічні протектори дезінтеграції соляно-глинистих порід у процесі мокрої консервації гірничих виробок калійних родовищ Передкарпаття: 1 — полімінеральний склад затоплюваних покладів, різна швидкість розчинення соляних мінералів та формування неоднорідної, шорсткуватої слабопохилої поверхні у зануреній ділянці ніші вилуговування; 2 — наявність нерозчинних мінералів у калійних рудах та солевмісних породах із їх вивільненням з корінних відкладів та осадженням на розчинену поверхню; 3 — армування та гравітаційне ущільнення осаджених мінералів обвальними глинами, уламками, щебенем корінних порід з їх перекристалізацією, первинною цементацією та зневодненням осадка. Виявлені та описані мінералогічні протектори є однією з важливих причин того, що реальний масштаб дезінтеграції соляно-глинистих порід на порядок менший, ніж експериментально визначений за "ідеальних" фізико-хімічних умов.

Вступ. У соленосних моласових відкладах Передкарпатського прогину на території України розвідано понад 15 родовищ калійних руд, з яких найбільшими є Стебницьке та Калуш-Голинське (рис. 1).

Розробку цих родовищ розпочато ще у ХІХ ст., тож їхнє геологічне середовище суттєво змінене в результаті підземних та відкритих гірничо-видобувних робіт, водопідведенням до гірничих виробок та активним розвитком техногенно активізованого соляного карсту [7, 10]. Внаслідок активізації водопритоків, інтенсивного розвитку соляного карсту, вичерпання запасів калійних покладів рудника № 2 Стебницького ДГХП "Полімінерал", шахт та Домбровського соляного кар'єру у м. Калуш їх розробка традиційними способами виявилась неможливою. У зв'язку з цим розроблені ВАТ "Гірхімпром" та затверджені урядовими рішеннями проекти мокрої кон-

сервації реалізовані чи реалізуються Стебницьким ДГХП "Полімінерал" та ДП "Калійний завод" (м. Калуш). Аварійний водопритік до рудника № 1 Стебницького ДГХП "Полімінерал" у 2006—2007 рр. вдалось локалізувати, побудувавши гідроізоляційну перемичку, на сьогодні ця копальня хоч і перебуває у стані сухої консервації, але є єдиною в Україні, де можна видобувати калійні руди без значних капітальних вкладень. Значно більших витрат потребує недобудована шахта "Пійло" у Калуші.

Слід зазначити, що за розробленими проектами передбачено не ліквідацію гірничих виробок, а консервацію шахт шляхом затоплення насиченими розсолами (мінералізація — понад 360 г/л) з перспективою видобутку у них корисних копалин за допомогою альтернативних методів, наприклад, підземного вилуговування із подальшим заповненням виробленого простору. Проте значна частина передбачених технічних рішень не реалізовується через недофінансування або виконується із

© В.О. ДЯКІВ, В.І. ПАВЛИШИН, Н.Т. БІЛИК, 2013

запізненням. Наслідком цього є активніший розвиток соляного карсту та інтенсивніша від передбаченої дезінтеграція соляно-глинистих порід (мінеральних асоціацій калійних руд і вмісних порід з легко- та нерозчинних у воді мінералів) у міжкамерних ціликах шахт і соляних бортах Домбровського кар'єру. Експериментальне моделювання та багаторічні спостереження реальних явищ, що супроводжують затоплення рудника № 2 у Стебнику та Домбровському кар'єрі у Калуші, дозволили нам виявити мінералогічні протектори дезінтеграції соляно-глинистих порід у процесі мокрої консервації гірничих виробок калійних родовищ Передкарпаття. Все це визначає актуальність проведених досліджень.

Методика досліджень полягала в аналізі моніторингових спостережень за водопритоками, польових дослідженнях, польовому та експериментальному моделюванні процесів дезінтеграції, рентгенодифракційній діагностиці мінерального складу корінних відкладів та перевідкладеного осаду.

Гірничо-геологічна та мінералогічна характеристики покладів. Стебницьке родовище знаходиться в північно-східній частині Передкарпатського прогину в басейні р. Тисмениця в

західній частині м. Стебник. Поклади приурочені до верхньоворотищенської світи, яка представлена потужною (до 1000 м) товщею соляно-глинистих порід з пластами і лінзами калійних солей. Поклади калійних солей, які розроблялися рудником № 2, сконцентровані у пласті "Основний" (№ 10, 11 та 14) (рис. 2).

Практично по усій площі родовища верхньоворотищенська світа перекрита елювіальними відкладами, які представлені мірабіліт-глазеритовою та гіпсо-глинистою шапками, що утворились внаслідок перекристалізації та розчинення соляних мінералів і накопичення гіпсу та глинистих мінералів над соляно-глинистими породами і пластами калійних руд. Потужність мірабіліт-глазеритової шапки не перевищує перших метрів і є невитриманою по площі, тоді як гіпсо-глиниста шапка досягає потужності 75 м та відіграє важливу протекторну функцію, захищаючи соляно-глинисті породи від проникнення прісних вод. Вище залягають теригенні четвертинні відклади, представлені суглинками, піском різної потужності.

Видобуток калійних руд на руднику № 2 проводили із застосуванням камерної системи. Від денної поверхні калійні пласти відді-

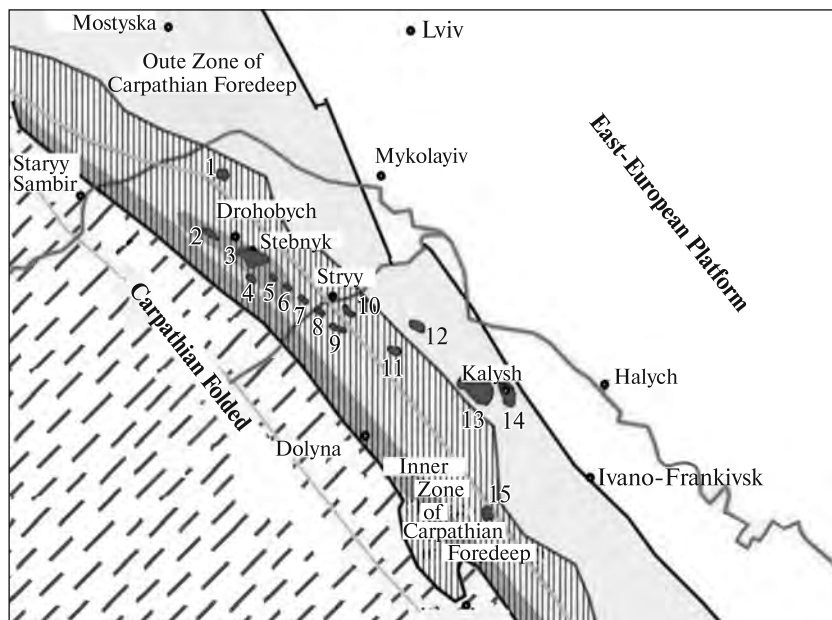


Рис. 1. Просторова локалізація родовищ калійних солей, розвіданих у межах Передкарпатського прогину: 1 — Велико-Білинське, 2 — Бориславське, 3 — Стебницьке, 4 — Помірецьке, 5 — Доброгостівське, 6 — Уличнянське, 7 — Довголуцьке, 8 — Гірненське, 9 — Нинів-Смолянське, 10 — Моршин-Лисовицьке, 11 — Тростянецьке, 12 — Велико-Турське, 13, 14 — Калуш-Голінське, 15 — Дзвиняч-Старунське

Fig. 1. Localization of deposits of potassium salts, explored in the Carpathian foredeep: 1 — Velyka Bilyna, 2 — Boryslav, 3 — Stebnyk, 4 — Pomirysi, 5 — Dobrohostiv, 6 — Ulychne, 7 — Dovholuka, 8 — Hirne, 9 — Nyniv-Smolyanyi, 10 — Morshyn-Lysovychi, 11 — Trostyanets, 12 — Velyka Turia, 13, 14 — Kalush-Golyn, 15 — Dzvyniach-Starunya

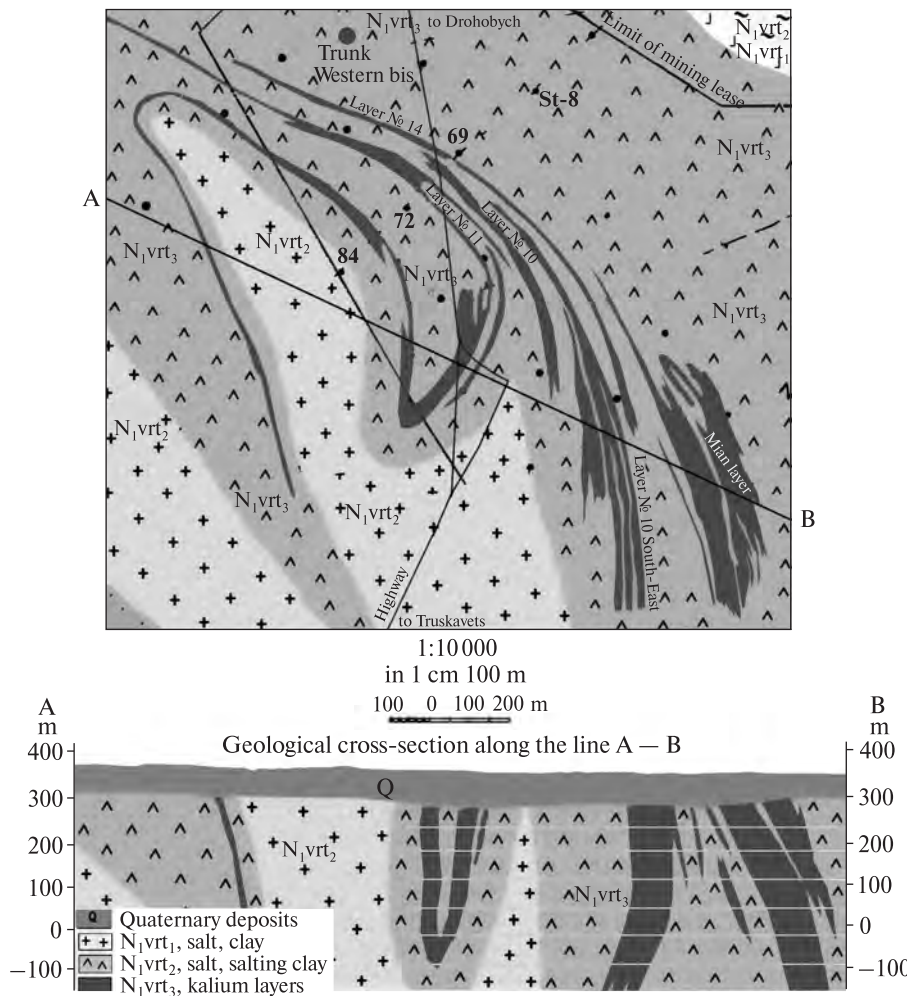


Рис. 2. Геологічна карта та розріз Стебницького родовища калійних солей гірничого відводу рудника № 2

Fig. 2. Geological map and section Stebnyk potash deposits in the field of the mine No 2

лені водозахисною стелиною потужністю 50 м. Ширина камер на першому та другому горизонтах становить 15 м, відстань між ними (ширина ціликів) — 12, міжповерхова стеліна — 16, висота камер 60 (перший горизонт) та 44 м (другий горизонт). Запаси руди, придатні для видобутку камерним способом на першому і другому горизонтах, повністю вичерпані. На третьому та четвертому горизонтах пройдені підготовчі виробки, а виїмка руди проведена лише в 10 камерах. Ширина камер на цих горизонтах 22 м, відстань між ними — 32, висота камер — 44—45. На сьогодні рівень затоплення рудника № 2 досяг середини другого горизонту (рис. 3).

За хімічним складом поклади калійних солей Стебницького родовища належать до сульфатного типу. Вони характеризуються дуже складним і своєрідним комплексом соляних мінералів і винятково великим вмістом глинистого матеріалу (10—15 %, іноді до 25%). Головні види калійних порід: каїнітовий, ланг-

бейнітовий та каїніт-лангбейнітовий. Найбільш поширені породоутворювальні мінерали: каїніт $\text{KMg}[\text{Cl}, \text{SO}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, лангбейніт $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$, меншою мірою полігаліт $\text{K}_2\text{Mg} \times \text{Ca}_2[\text{SO}_4]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кізерит $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, сільвін KCl , шеніт $\text{K}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, леоніт $\text{K}_2 \times \text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, астраханіт $\text{Na}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, ангідрит CaSO_4 , рідко трапляються вантгофіт $\text{Na}_6\text{Mg}[\text{SO}_4]_4$, левейт $\text{Na}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_2 \times 2,5\text{H}_2\text{O}$. Постійною складовою всіх калієвмісних соляних порід є галіт. У зонах гіпергенезу соляних відкладів утворюються гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, калушит (сингеніт) $\text{K}_2\text{Ca}[\text{SO}_4]_2 \times \text{H}_2\text{O}$, глазерит $\text{K}_3\text{Na}[\text{SO}_4]_2$, мірабіліт $\text{Na}_2\text{SO}_4 \times 10\text{H}_2\text{O}$, шеніт $\text{K}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, епсоміт $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, гексагідрит $\text{Mg}[\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, астраханіт $\text{Na}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, рідко трапляються вантгофіт $\text{Na}_6\text{Mg}[\text{SO}_4]_4$, левейт $\text{Na}_2\text{Mg} \times [\text{SO}_4]_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

Важливу роль у складі калійних порід відіграє глинистий і алеврито-піщаний теригенний матеріал, який також належить до ос-

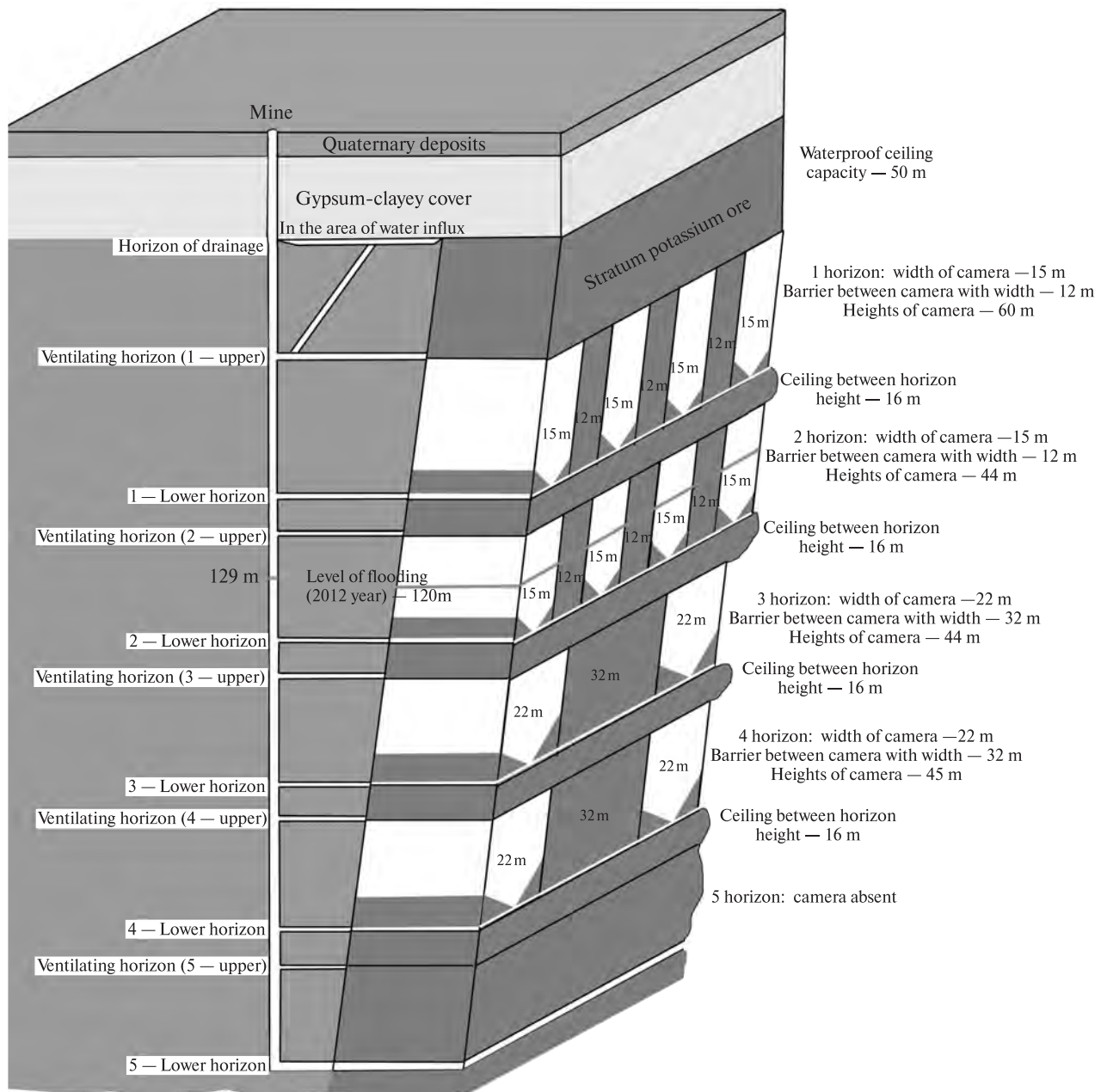


Рис. 3. Принципова 3D-модель камерної розробки рудника № 2 Стебницького родовища та сучасний рівень затоплення

Fig. 3. 3D-model of design of the mine No 2 Stebnyk deposit and the current level of flooding

новних породоутворювальних компонентів і який часто описують під загальною назвою "нерозчинний залишок". У ньому домінують кварц, хлорит та гідрослюда, менше наявні польовий шпат, кальцит і доломіт [1]. Мінеральний склад калійних руд рудника № 2 наведено у табл. 1.

Калуш-Голинське родовище розташоване в басейні річок Сівка та Лімниця в межах м. Калуш та його західних околиць. Поклади приурочені до Самбірської зони Передкарпатсько-

го прогину. Тут на розмитій поверхні відкладів крейдового віку залягають соленосні поклади стебницької та нижньобалицької світ середнього міоцену. Пласти Калуш-Голинського родовища характеризуються заляганням на глибині понад 16 м на Домбровській ділянці з поступовим зануренням до глибини 500—600 м у межах Голинської ділянки. Над калійними покладами залягають подібні за мінеральним складом до описаних для Стебницького родовища відклади елювіальної кори звітрування —

глазерит-мірабілітова та гіпсо-глиниста шапки, але меншої потужності — до 24 м. Елювій соленосних відкладів перекривається гальковиками та лесоподібним суглинком потужністю, відповідно, 2—18 та 2,5—6 м.

Поклади Калуш-Голинського, так само як і Стебницького родовища, мають різноманітний мінеральний склад. Основними мінералами є галіт, каїніт, лангбейніт. У невеликій кількості (1—8 %) наявні полігаліт, кізерит, сильвін, шеніт, епсоміт, леоніт, ангідрит і карналіт. У зоні гіпергенезу трапляються астраханіт, левейт, епсоміт, гексагідрит, гіпс, рідко вантгофіт. Важливу роль у складі калійних порід відіграє глинистий і алеврито-піщаний теригенний матеріал, вміст якого становить 10—15 %.

Неглибоке залягання калійних руд у межах Домбровської ділянки Калуш-Голинського родовища — чинник, через який у 1960-ті рр. було запроєктовано виїмку розвіданих запасів кар'єрним способом зі складуванням некондиційних порід у солевідвалах, а відходів збагачення — у шламо- та хвостосховищах. Домбровський кар'єр був єдиним у світі кар'єром, де розробляли соляні поклади в умовах гумідного клімату, коли кількість атмосферних опадів вище від випаровування. Це потребувало вирішення низки гідрогеологічних і геоекологічних проблем: відведення русла р. Сівка за контур кар'єру, осушення четвертинного водоносного горизонту кільцевою дренажною траншеєю, транспортування на збагачувальну фабрику розсолу, що утворювався під час ви-

падання атмосферних опадів на соляні уступи, гідроізоляція берм та неробочих бортів кар'єру, боротьба з проявами соляного карсту та ерозією.

Глибина кар'єру становить 140 м, довжина — 900, ширина — 850, площа — 64 га. Об'єм виробленого простору — 52,5 млн м³. Вскришні відклади розкриті чотирма уступами висотою до 10 м з організацією селективної виїмки ґрунтово-рослинного шару, суглинків, галечників і гіпсо-глинистої "шапки", а соляно-глинисті породи з калійними рудами — уступами висотою до 15 м. Кар'єр складається з південної та північної частин. Південна частина відпрацьована у 1967—1982 рр., а північна введена в експлуатацію у 1983 р. Для перехоплення та відведення прісної води з четвертинного водоносного горизонту навколо кар'єру прокладено дренажну траншею довжиною 5,3 км, глибиною до 25 м з об'ємом 2,3 млн м³. У період експлуатації в кар'єр поступало 1,4 млн м³ води на рік, у тому числі 450 м³ на рік викачували із дренажної траншеї.

За таких умов з надр Домбровського кар'єру у 1960—1990-ті рр. було видобуто понад 14 млн т калійної руди, собівартість якої була на порядок меншою в порівнянні з шахтним способом видобутку. Розвіданими, але не вилученими з надр є 32 млн т калійної руди в межах Домбровського кар'єру. На сьогодні 90 % цих запасів розташовані вже нижче рівня затоплення, який на початок 2012 р. становив 270 м (рис. 4).

Таблиця 1. Мінеральний склад калійних руд рудника № 2, мас. %

Table 1. Mineral composition of potassium ore of mine No 2, mas. %

Компонент	Пласт "Основний"	Нижня лінійка пласта "Основний"	Номер пласта				Середнє по третьому та четвертому горизонтах
			10 (Пд-Сх)	10 (Пн-Зх)	11	14	
Галіт	35,4	36,4	33,4	32,8	29,0	37,3	35,9
Каїніт	26,0	32,5	31,3	41,6	40,0	23,0	29,4
Лангбейніт	14,0	8,9	4,0	2,6	0	11,5	10,6
Полігаліт	9,2	8,1	9,0	6,1	6,1	7,9	8,6
Кізерит	2,3	1,5	4,5	0,4	0,4	0	0,5
Епсоміт	0	0	0	1,4	1,4	3,4	0
Сильвін	0,8	0,5	2,1	0,7	0,7	1,6	0,6
Карналіт	0,1	0	0,5	0	0,3	0,3	0,2
Ангідрит	0	0	0	0	2,9	0	0
Нерозчинний залишок	15,3	12,4	15,6	14,9	20,2	12,4	14,3

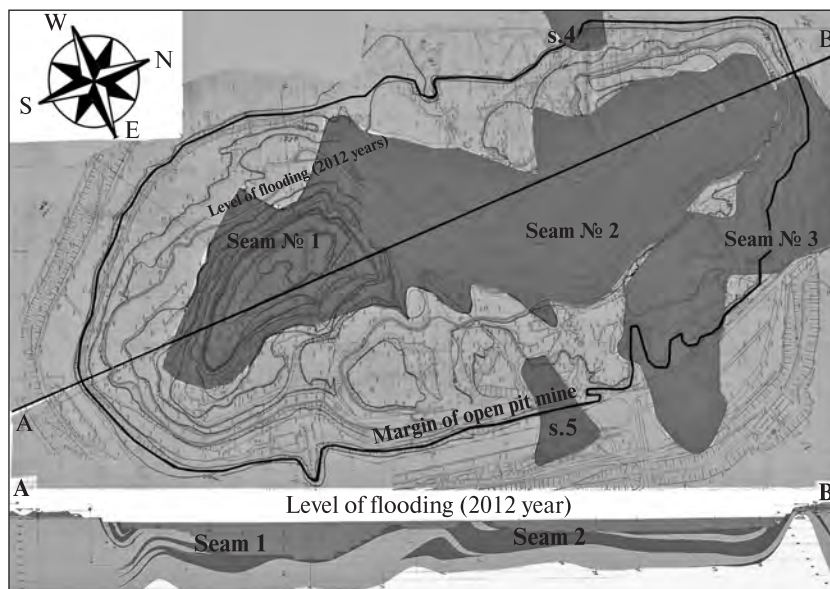


Рис. 4. Геологічна карта і розріз Домбровського кар'єру, сучасний та кінцевий рівні затоплення
 Fig. 4. Geological map and section of the Dombrovo quarry, current and final levels of flooding

Характеристика водопритоків та їх агресивності по відношенню до легкорозчинних мінералів. Проблеми з водопритоком у рудник № 2 у Стебнику почались ще у 1978 р., коли у видобувні камери почала надходити вода з відкладів, що залягають вище. Для утримання та відведення вод вжито різних заходів: від проходження дренажних виробок до тампонування карстових порожнин. У такий спосіб до 2001 р. води, що потрапляли у шахту, затримувались на дренажному горизонті та відкачувались на денну поверхню. Однак унаслідок відключення енергопостачання з причини заборгованості спинились водовідливні насоси, вода переповнила водозбірні ємності, розмила соляні перемички і затопила п'ятий горизонт рудника № 2. У січні 2001 р. урядова комісія з надзвичайних ситуацій ухвалила рішення щодо недоцільності осушення затоп-

лених виробок. У 2002—2003 рр., за вихідними даними Відділення гірничо-хімічної сировини Академії гірничих наук України, ВАТ "Гірхімпром" було розроблено "Комплексний проєкт консервації рудника № 2 і рекультивації порушених земель Стебницького ДГХП "Полімінерал", який затверджено розпорядженням Кабінету Міністрів України № 166-р від 24.03.2004 р.

Згідно з проєктом передбачено затоплення гірничих виробок карстовими надсолевими водами та скидання на периферійні ділянки відроблених пластів і донасичення розсолів хвостосховища до 360 г/л, а також подальше їх скидання через стовбури шахти. На рис. 5, 6 показано, що від початку водопритоків у рудник № 2 в 1998 р. середньодобовий об'єм притоку щороку зростає, а загальна мінералізація затриманої води постійно зменшувалась.

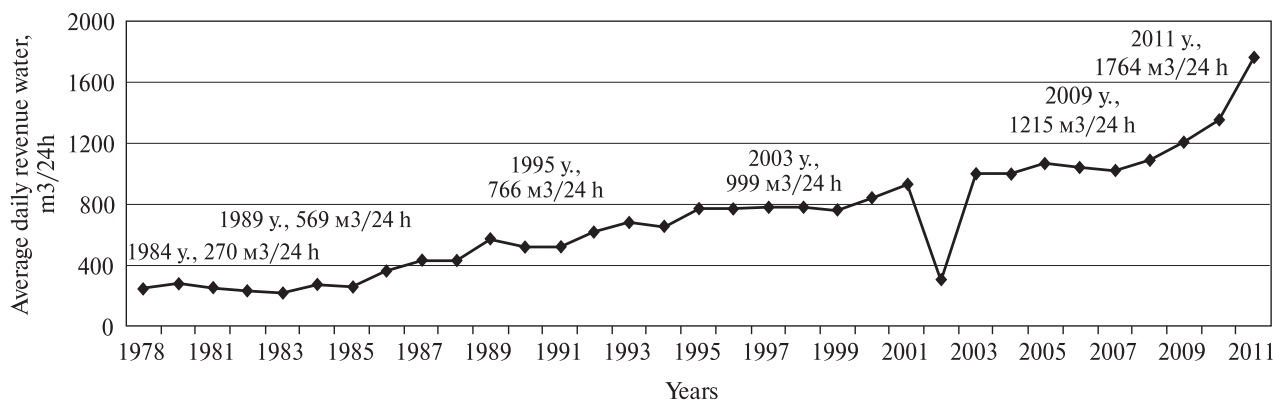


Рис. 5. Об'єми водопритоків у рудник № 2 Стебницького ДГХП "Полімінерал" з 1978 по 2011 р.
 Fig. 5. Volumes of water inflow in mine No 2 of the Stebnyk deposit mine "Polimineral" from 1978 to 2011

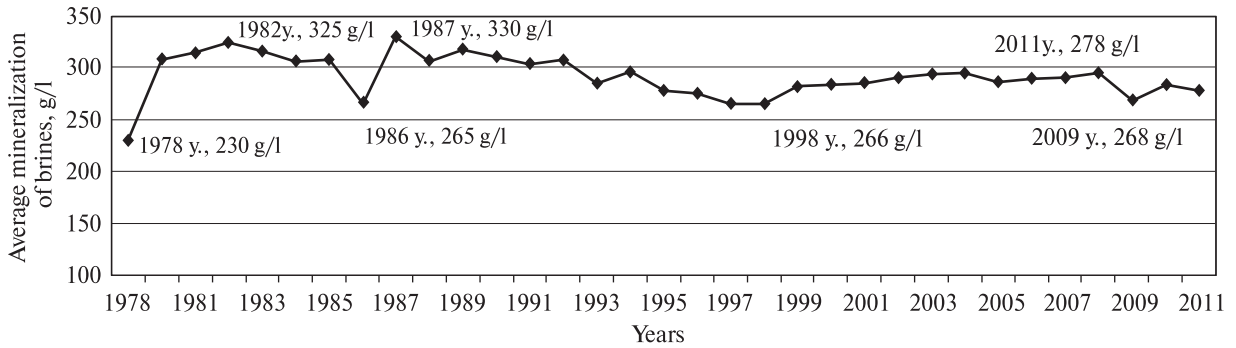


Рис. 6. Середньорічна мінералізація розсолів, що надходили до рудника № 2 Стебницького ДГХП "Полімінерал" з 1978 по 2011 р. (до січня 2001 р. ці розсоли відпомповували, а потім затоплювали соляну шахту)

Fig. 6. Average annual salt concentration of brine from mine No 2 of the Stebnyk deposit mine "Polimineral" from 1978 to 2011 (before 2001, January this brine was evacuated with following flooding mine)

Проблеми на Домбровському кар'єрі у Калуші почалися після 1985 р., коли у гонитві за дотриманням планових показників видобутку калійних солей, нехтуючи проектними рішеннями, була порушена цілісність північного борту. У 2003—2005 рр. це призвело до руйнування внутрішньокар'єрного поля і з'єднання його з дренажною траншеєю, інтенсифікувало розвиток соляного карсту і майже удвічі збільшило площу водозбору атмосферних опадів. Після паводку 2008 р. остаточно зруйнувалась перемичка між внутрішнім бортом та кільцевою дренажною траншеєю, внаслідок чого ґрунтові води четвертинного водоносного горизонту почали стікати у кар'єр. Складний економічний стан ДП "Калійний завод" призвів до припинення відкачування дренажних вод у зовнішні водойми і вся вода, що надходить з цього водоносного горизонту, почала затоплювати кар'єр.

Таким чином, починаючи з 2008 р. відбувається затоплення кар'єру, а на його місці утворюється озеро. На думку В.В. Доліна та ін. [3], воно обов'язково буде солоним, а за результатами досліджень А.М. Гайдіна та В.О. Дяківа, за умов гідроізоляції солевідвалів та хвостосховищ, має бути прісним [2]. Відновити ді-

яльність кар'єру неможливо, оскільки скидання розсолів у гідромережу неприпустиме з екологічних міркувань. Інші технічні рішення, наприклад, заповнення розсолами виробленого простору Стебницького рудника, закачування його в глибокі підземні формації або випарювання, потребують великих витрат коштів і часу.

У 2008 р. розроблено проект мокрої консервації Домбровського кар'єру. Він передбачає скидання розсолів з хвостосховищ у виїмки кар'єру нижче гіпсо-глинистої шапки, рекультивацию солевідвалів, шламосховища, хвостосховищ, акумулювальних басейнів, внутрішньокар'єрного відвалу промислових відходів та формування прісноводної товщі. За концентрацією солей води, що надходять до Домбровського кар'єру, належать до двох типів: прісні води четвертинного водоносного горизонту і розбавлені мінералізовані води із солевідвалів та хвостосховищ з мінералізацією від 10 до 100 г/л. Об'єм води, що надходить, починаючи з 2008 р. складає 2,5—3,5 млн м³ на рік.

Враховуючи полімінеральний склад руд Стебницького та Калуш-Голинського родовищ, агресивність ненасичених солями роз-

Таблиця 2. Хімічний склад рівноважних розчинів розсолів у руднику № 2 (Стебник) і Домбровському кар'єрі
Table 2. Chemical composition of equilibrium solutions of brines in mine No 2 (Stebnyk) and in the Dombrovo quarry

Місце та глибина відбору проби	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO ₄	HCO ₃	Мінералізація	Густина, кг/л
	г/л								
Рудник № 2, камера 24, гл. 7 м	97	29	0,25	17	176	69	0,3	388,5	1,261
Дно Домбровського кар'єру, гл. 70 м	85	34	0,1	23	156	75	0,2	373,3	1,260

чинів до легкорозчинних мінералів визначається не індивідуальною розчинністю окремого, навіть найбільш розчинного мінералу, а інтегральним значенням концентрації солей, яка є рівноважною з соляно-глинистими породами. У період затоплення третього горизонту (2007 р.) було відібрано пробу ропи із камери № 24 рудника № 2 на глибині 7 м, яка є рівноважною з полімінеральними рудами калійної шахти. Аналогічну пробу рівноважної ропи було відібрано з дна Домбровського кар'єру. Результати аналізів наведено у табл. 2.

Як видно з табл. 2, мінералізація рівноважних з соляно-глинистими породами розчинів перевищує 360 г/л, досягає 388,5, інколи може перевищувати 400. Відповідно, води з нижчою від 360 г/л мінералізацією є агресивними до легкорозчинних мінералів калійних руд.

Мінералогічні протектори дезінтеграції соляно-глинистих порід у процесі мокрої консервації гірничих виробок калійних родовищ Передкарпаття. Завдяки проведеним дослідженням встановлено, що під час взаємодії агресивних розчинів з легкорозчинними мінералами, останні "захищаються" за рахунок специфічних динамічних механізмів, що названі нами *мінералогічні протектори дезінтеграції соляно-глинистих порід у процесі мокрої консервації гірничих виробок калійних родовищ Передкарпаття*. Вони відіграють провідну роль у блокуванні руйнівних процесів, формуванні стійкого профілю та хімічного складу. Нижче розглянуто три таких протектори.

1. *Полімінеральний склад затоплюваних покладів, різна швидкість розчинення та формування неоднорідної, шорсткуватої, слабопохилої поверхні у зануреній ділянці ніші вилуговування.* Домінантними мінералами у мінеральному складі Стебницького та Калуш-Голинського родовищ є галіт, каїніт та лангбейніт. Вони є найменш розчинними серед легкорозчинних мінералів калійних руд (табл. 3).

Швидкість розчинення легкорозчинних мінералів власне калійних руд Прикарпаття в прісній воді, за експериментальними даними різних дослідників, коливається від 19 до 35 м/рік. За даними Я.М. Семчука [12], швидкість їх розчинення дорівнює 19 м/рік. А.Я. Кривоусов [6] в результаті великомасштабних досліджень встановив середню швидкість розчинення для різних зразків — 29,7 м/рік. За даними О.В. Палійчук [9],

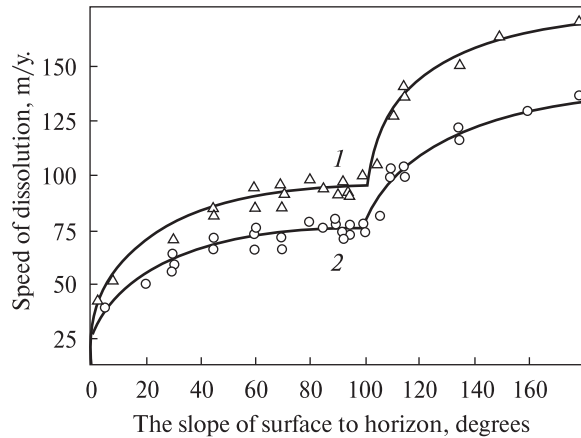


Рис. 7. Залежність швидкості розчинення сільвіну (1) і галіту (2) від кута нахилу поверхні розчинення за 25 °С (за даними П.М. Дудка [4])

Fig. 7. Dependence of sylvine (1) and halite (2) dissolution rate on the dissolution surface slope over 25 °C (by P.M. Dudko [4])

швидкість розчинення соляних порід у відкості становить близько 35 м/рік.

Швидкість розчинення солей залежить також від розташування поверхні, що контактує з розчином. На похилих та вертикальних поверхнях соляно-глинистих порід утворюється шар насиченого розчину, який під впливом гравітації стікає донизу. Зі стелі насичений розчин стікає у вигляді крапель і потоків. Залежність швидкості розчинення від кута між поверхнею досліджуваного зразка і агресивного до нього водного розчину встановлена П.М. Дудком [4] та показана на рис. 7.

З цього графіка можна зробити висновок, що у разі затоплення гірничих виробок стеля розчиняється приблизно удвічі швидше, ніж стіни. Донні ділянки виробок (кут ухилу близький до 0°) взагалі не розчиняються з двох причин: по-перше, вони контактують з насиченим розчином, по-друге, вкриваються нерозчинними домішками (гідроізоляційним

Таблиця 3. Швидкість розчинення деяких соляних мінералів
Table 3. Dissolution rate of some salt minerals

Мінерал	Швидкість	
	мм/год	м/рік
Сільвін	65	570
Шеніт	22	192
Карналіт	100	876
Каїніт	9	79
Лангбейніт	0,09	8
Галіт	29	254

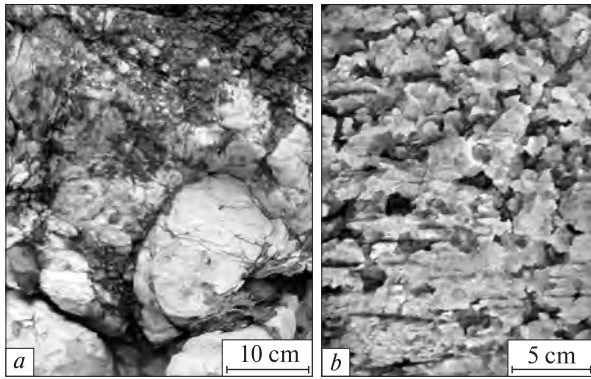


Рис. 8. Різновиди поверхонь розчинення: *a* — неоднорідна та шорсткувата полігаліту; *b* — занозиста і шпильчаста лангбейніту

Fig. 8. Species of the surface dissolution: *a* — heterogeneous and rough of polyhalite; *b* — needle and sharp of langbeinite

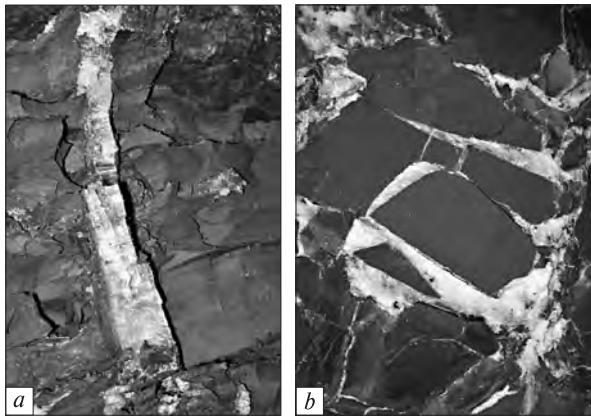


Рис. 9. Типові асоціації легко- та нерозчинних у воді мінералів: *a* — прожилок волокнистого галіту у суцільному глинистому прошарку; *b* — брекчієподібні уламки у галіт-сильвіновій облямівці

Fig. 9. Typical associations of easily soluble and not-soluble minerals: *a* — vein of fibrous halite in the continuous clay layer; *b* — brecciated fragments in the halite-sylvine framing

прошарком), що осаджуються з дезінтегрованих соляно-глинистих порід під час їх розчинення. На нахилених поверхнях соляно-глинистих порід за значень кута нахилу $0-30^\circ$ швидкість обернено-пропорційна до потужності гідроізоляційного шару. За значень кута $30-90^\circ$ між поверхнею досліджуваного зразка і розчином зростання швидкості розчинення пов'язане зі зростанням часу міжфазового контакту. Швидкість розчинення вертикальних поверхонь обмежується не часом контакту агресивного флюїду з соляними мінералами, а кількістю останніх, яка є максимальною біля стелі (за кута 180°).

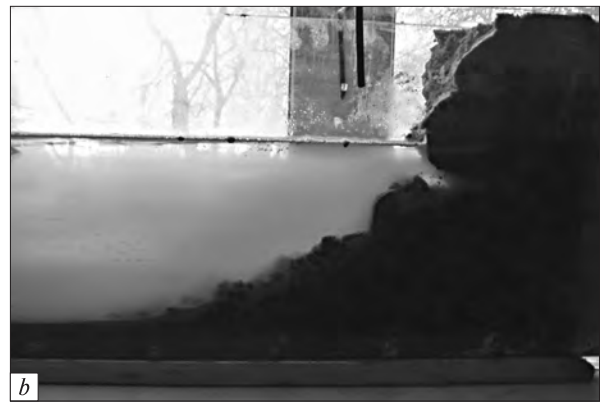


Рис. 10. Форма ніші вилуговування (*a*) та наслідки її обвалення (*b*). Експериментальне моделювання

Fig. 10. Form of lixiviation niche (*a*) and consequences of its crumbling (*b*). Experimental modeling

Як показують польові спостереження та експериментальні дослідження [5], поверхня розчинення, особливо малорозчинних у воді мінералів, у затопленій частині ніші вилуговування є неоднорідною, шорсткуватою, іноді занозистою та шпильчастою. Як видно з рис. 8, така поверхня, навіть якщо кут її нахилу є значним (до $30-35^\circ$), є дуже сприятливою для затримання та фіксації уламків нерозчинних у воді мінералів.

2. *Наявність нерозчинних мінералів у калійних рудах та солевмісних породах та їх вивільнення з корінних відкладів під час розчинення та осадження на неоднорідну, шорсткувату, слабо-нахилену поверхню у зануреній ділянці ніші вилуговування.* Легкорозчинні соляні мінерали Стебницького та Калуш-Голинського родовищ тісно асоціюють із нерозчинними, насамперед з гідрослюдою, хлоритом, кварцом: від включень і міжзернових інтерстицій до різних за потужністю прошарків та брекчієподібних структур (рис. 9). У процесі вилуговування легкорозчинних мінералів глинисті до-

Рис. 11. Ніша вилуговування на рівні затоплення шаруватої кайнітової породи у північно-західній частині Домбровського кар'єру

Fig. 11. Lixiviation niche on the level of flooding of the layered kainite-langbeinite rock in the north-western part of the Dombrovo quarry



Рис. 12. Субвертикальні заколи та обвальні глиби зруйнованої ніші вилуговування у південно-східній частині Домбровського кар'єру

Fig. 12. Subvertical loosened rocks and collapse blocks of the blasted lixiviation niche in the south-east part of the Dombrovo quarry

мішки вивільняються з включень та інтерстицій, переходять у завислий стан та осаджуються на дні чи інших поверхнях. Великі прошарки глинистих мінералів в умовах необмеженого притоку води, хвилеприбійної дії та обвалів інтенсивно дезінтегруються, обводнюються й опливають під дією гравітації. При цьому іони, що перейшли у розчин, можуть мігрувати на значну відстань від корінного залягання легкорозчинних мінералів. Завислі частинки та опливини із глинистих домішок осаджуються на місці залягання чи безпосередньо поблизу нього. Внаслідок цього у процесі підйому рівня затоплення, за умов наявності визначеної кількості теригенного матеріалу, їх потужність у перевідкладеному вигляді буде постійно зростати, блокуючи шлях надходження недосиченої ропи до легкорозчинних мінералів.

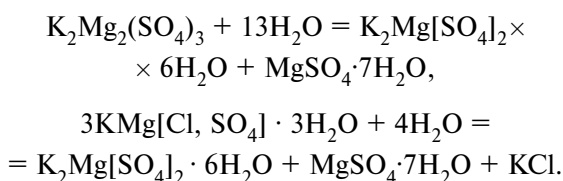
3. *Армування та гравітаційне ущільнення осаджених мінералів обвальними глибами, уламками, щебенем корінних порід з їх подальшою перекристалізацією, первинною цементацією та осушенням осада.* Наслідком вилуговування

легкорозчинних мінералів, а також дезінтеграції та осадження глинистих мінералів є зародження та поглиблення ніші вилуговування, із "зависанням" над рівнем водного дзеркала консолі солених товщ. Поглиблення ніші вилуговування призводить до посилення гравітаційного навантаження на "завислу" консоль, що спричиняє зародження субвертикальних заколів. Ці заколи порушують стійкість бортів та призводять до їх обвалювання з різною інтенсивністю. Усе це чітко спостерігається у Домбровського кар'єрі та унаочнено в його експериментальній моделі (рис. 10—12).

При цьому щебінь та дрібні уламки, що потрапляють до мулистого осада, внаслідок ерозійного розмиву, зсувів та обвалів виконують роль армувальних штопорів, які мінімізують опливання осаду вниз по підводному схилу. Тоді як великі обвальні глиби гравітаційно ущільнюються та фіксують мулистий осадок. Обидва процеси сприяють забутовуванню підводних схилів та мінімізації прояву явищ опливання. За рахунок цього нерозчинний

матеріал, осідаючи на шорстку поверхню підводного схилу, утворює підпірну призму під кутом природного відкосу. Найважливішим наслідком фізико-хімічної та механічної дезінтеграції соляно-глинистих порід є їх самоізоляція та консолідація гідроізолювального прошарку, коли нерозчинний осад утворив стійкий механічний бар'єр між водною товщею та корінними соленосними відкладами.

Глинистий осадок, який випадає на неоднорідну вилуговану поверхню, блокує її подальше розчинення. Проте за умов наявності насиченої ропи, ізольованої від агресивного водного середовища, створюються передумови до перекристалізації та первинної цементації осада. Механізм цього процесу пояснюється шейнітизацією та кристалізацією епсоміту та силвіну під час взаємодії з водою поверхонь головних соляних мінералів — каїніту та лангбейніту:



При цьому такий механізм вилучення води призводить до додаткового ущільнення та зневоднення осада.

Висновки. У результаті проведених досліджень встановлено, що реальний масштаб дезінтеграції соляно-глинистих порід, у порівнянні з експериментально визначеним [6, 9, 11, 12] за "ідеальних" умов, є на порядок меншим. Борти Домбровського кар'єру, які піддаються дії переважно прісних високоагресивних по відношенню до легкорозчинних мінералів вод, за чотири роки, відповідно до визначеної швидкості розчинення — від 19 до 35 м на рік, повинні були б зруйнуватись на десятки метрів. Насправді глибина руйнування солевмісних бортів за весь час спостережень не перевищує 7—9 м.

Подібна ситуація спостерігається і у процесі затоплення рудника № 2 у Стебнику, де цілики у камерах № 110 та 127 на другому горизонті пласта № 10, за розрахунками за дефіциту солей у ропі, що потрапляє у гірничі виробки, повинні були б вже зруйнуватись. Однак критичних деформацій на сьогодні там не зафіксовано.

На наш погляд, однією з причин такого стану є дія виявлених та описаних нами міне-

ралогічних протекторів дезінтеграції соляно-глинистих порід у процесі мокрої консервації гірничих виробок калійних родовищ Передкарпаття. У складі затоплюваних покладів домінують каїніт та лангбейніт, найменш розчинні з соляних мінералів. Різна швидкість розчинення їх призводить до формування неоднорідної, шорсткуватої, слабо нахиленої поверхні у зануреній ділянці ніші вилуговання, що є першим мінералогічним протектором. Другим мінералогічним протектором є те, що ця поверхня вкривається шаром глинистих мінералів, які вивільнюються внаслідок розчинення калійних руд та солевмісних порід. Ослаблені ніші вилуговання періодично обвалюються, армуючи та гравітаційно ущільнюючи свіжий осадок глинами, уламками, щебенем корінних порід. Ізольовані під глинистим осадком соляні мінерали перекристалізуються, цементуючи та зневоднюючи осадок — стійкий гідроізоляційний шар між агресивним до соляних мінералів середовищем та соляно-глинистими породами, що є третім мінералогічним протектором.

Автори вдячні виконавчому директору Відділення гірничо-хімічної сировини Академії гірничих наук України кандидату геолого-мінералогічних наук А.М. Гайдіну за цінні зауваження та поради під час написання статті.

ЛІТЕРАТУРА

1. Білоніжка П.М. Типоморфізм глинистих мінералів соленосних відкладів Передкарпаття // Мінерал. зб. Львів. ун-ту. — 1993. — № 46, вип. 1. — С. 157—161.
2. Гайдін А.М., Дяків В.О. Умови формування прісноводної товщі в озері на місці соляного кар'єру // Зб. наук. пр. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. № 7. Природа Західного Полісся та прилеглих територій. — Луцьк, 2010. — С. 50—64.
3. Долін В.В., Яковлев Є.О., Кузьменко Е.Д., Бараненко Б.Т. Прогнозування екогідрогеохімічної ситуації при затопленні Домбровського кар'єру калійних руд // Екол. безпека та збалансоване ресурсокористування. — 2010. — № 1. — С. 74—87.
4. Дудко П.М. Подземное выщелачивание солей. — М.: Недра, 1972. — 160 с.
5. Дяків В. Експериментальне моделювання кінетики розчинення (дезінтеграції) галопелітових мінеральних асоціацій в агресивній ропі з рудника № 2 Стебницького калійного родовища // Мінерал. зб. Львів. ун-ту. — 2007. — № 57, вип. 2. — С. 110—121.
6. Кривоусов А.Я. Результаты наблюдений за процессом выщелачивания и разрушения соляных пород в уступах карьера. — Л.: ВНИИГ, 1974. — С. 17.
7. Крижанівський Є.І., Кузьменко Е.Д., Палійчук М.В., Бараненко Б.Т. Техногенна ситуація в районі Ка-

- луського промислового вузла // *Наук. вісн. Івано-Франк. нац. техн. ун-ту нафти та газу.* — 2008. — № 2. — С. 3—9.
8. *Лазаренко Є.К.* Курс мінералогії. — К. : Вища шк., 1970. — 599 с.
9. *Палійчук О.В.* Експериментальні дослідження розчинення соляних уступів Домбровського кар'єру шляхом зрошування // *Наук. вісн. Івано-Франк. нац. техн. ун-ту нафти та газу.* — 2008. — № 1 (17). — С. 164—170.
10. *Рудько Г.І., Шкіца Л.Є.* Техногенно-екологічна безпека солевидобувних гірничопромислових комплексів Передкарпаття // *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності.* — 2001. — № 5—6. — С. 68—71.
11. *Семчук Я.М.* Наукові та методичні основи охорони геологічного середовища в районах розробки калійних родовищ (на прикладі Передкарпаття) : Автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Івано-Франк. техн. ун-т нафти і газу. — Івано-Франківськ, 1995. — 46 с.
12. *Семчук Я.М., Малишевська О.С.* Дослідження процесів розчинення та вилуговування соляних порід для оцінки наслідків затоплених калійних шахт // *Хім. пром-сть України.* — 2002. — № 1. — С. 9—12.

Надійшла 17.09.2012

В.А. Дяків, В.І. Павлишин, Н.Т. Билък

**МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ПРОТЕКТОРЫ
ДЕЗИНТЕГРАЦИИ СОЛЯНО-ГЛИНИСТЫХ
ПОРОД В ПРОЦЕССЕ МОКРОЙ КОНСЕРВАЦИИ
ГОРНЫХ ВЫРАБОТОК КАЛИЙНЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРЕДКАРПАТЯ**

Проанализированы закономерности мокрой консервации рудника № 2 в пределах Стебницкого месторождения калийных солей и Домбровского карьера в пределах Калуш-Голинского месторождения. Установлены три главные минералогические протекторы дезинтеграции соляно-глинистых пород в процессе мокрой консервации горных выработок калийных месторождений Предкарпатя: 1 — полиминеральный состав затопливаемых залежей, разная скорость растворения солевых минералов и формирование не-

однородной, шероховатой, слабонаклонной поверхности в погруженном участке ниши выщелачивания; 2 — наличие нерастворимых минералов в калийных рудах и солевмещающих породах, с их высвобождением из коренных отложений и осаждением на растворенную поверхность; 3 — армирование и гравитационное уплотнение осажденных минералов обвальными глыбами, обломками, щебнем коренных пород с их перекристаллизацией, первичной цементацией и осушением осадка. Выявленные и описанные минералогические протекторы — одна из важных причин того, что реальный масштаб дезинтеграции соляно-глинистых пород на порядок меньше, чем экспериментально определенный в "идеальных" физико-химических условиях.

V.O. Dyakiv, V.I. Pavlyshyn, N.T. Bilyk

**MINERALOGICAL PROTECTORS
OF DISINTEGRATION OF SALT-CLAY ROCKS
IN THE PROCESS OF WET CONSERVATION
OF POTASSIUM DEPOSITS WORKINGS
IN THE CARPATHIAN FOREDEEP**

The mechanisms of wet conservation of mine No 2 (Stebnyk deposit of potassium salts) and Dombrovo quarry (Kalush-Holin deposit) have been analyzed. The authors have identified three main mineralogical protectors of salt-clay rocks disintegration in the process of wet conservation of the potassium deposits workings in the Carpathian foredeep: 1 — polymineral composition of the flooded deposits, different rate of dissolution and forming of heterogeneous, rough, poorly sloping surface in the submerged area of the niche of leaching; 2 — presence of insoluble minerals in the potassium ores and saline beds, with their release from the native deposits and sedimentation on the dissolved surface; 3 — reinforcement and gravitational compression of sedimentations minerals by the collapse blocks, fragments, macadam of native rocks with their recrystallization, primary cementation and drainage of sediment. The identified and described mineralogical protectors are important causes of salt-clay rocks disintegration and explain the fact why its real level is lower by and order than that defined in "ideal" physico-chemical conditions.

УДК 549.6 : 553.061(477)

В.М. Бельський, Г.О. Кульчицька, Д.К. Возняк, О.Є. Гречановська

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: belskyi_vm@ukr.net

ХІМІЧНИЙ СКЛАД АЛАНІТУ ЯК ІНДИКАТОР ФЛЮЇДНОГО РЕЖИМУ ФОРМУВАННЯ АНАДОЛЬСЬКОЇ "ДАЙКИ" (ПРИАЗОВСЬКИЙ МЕГАБЛОК УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА)

У роботі проаналізовано склад головних і другорядних компонентів в аланіті (ортиті) — рідкісноземельному силікаті із групи епідоту, який є головним рудним і породоутворювальним мінералом у потужній рудоносній жилі, розвіданій у Східному Приазов'ї та відомій як Анадольська аланітова "дайка". Аланіт з неї, так само як деякі інші знахідки аланіту в Приазов'ї, характеризується нестабільним вмістом головних елементів у межах одного рудопрояву, що відрізняє їх від рудопроявів Японської острівної дуги та ін. Особливо нестабільним є співвідношення Fe^{2+}/Fe^{3+} як наслідок мінливої фугітивності кисню. Широкими варіаціями вмісту H_2O , CO_2 , H_2 , CO , N_2 відзначається склад летких продуктів піролізу анадольського аланіту. Виділені дві генерації мінералу — рання і пізня — відрізняються за вмістом легких домішок. Від ранньої до пізньої генерації зростає кількість води в продуктах піролізу, зменшується кількість CO_2 , збільшується величина співвідношень H_2O/H_2 і CO_2/CO . У складі продуктів піролізу пізньої генерації зафіксований NO , вперше виявлений серед високотемпературних продуктів піролізу мінералів. За величиною H_2O/H_2 і CO_2/CO жильна порода "дайки" і аланіт належать до максимально окиснених і не мають аналогів на Українському щиті. Зроблено висновок, що формування Анадольської рудоносної жили відбувалося на тлі значного зниження температури від ≥ 850 (рання генерація аланіту) до < 450 (пізня генерація) і $170-140$ °C (кварц), а також помірного зниження флюїдного тиску. Високий потенціал кисню у середовищі мінералоутворення зумовлений малою глибиною формування "дайки" і лужною специфікою материнського флюїду.

Вступ. Потужна жила з багатою рідкісноземельною мінералізацією, розвідана у Східному Приазов'ї поблизу с. Анадол, привернула увагу дослідників, у першу чергу, через нетрадиційний склад руди [5, 12, 13]. Головним концентратором рідкісноземельних елементів (REE) в Анадольському рудопрояві є аланіт (ортит). Розташована рудоносна жила, за одними даними, у полі розвитку анадольських гранітів [10, 12], за іншими — серед граносієнітів Кальміуського масиву [5], який відносять до хлібодарівського комплексу [17]. За жилою закріпилася умовна назва Анадольська (або Тавловська) ортитова "дайка" [17], яку відповідно до Міжнародної мінералогічної термінології стали частіше називати аланіто-

вою. Потужність рудного тіла від 0,5 до 1,5 м, однак зона метасоматично змінених гранітоїдів щонайменше вдвічі ширша і супроводжується інтенсивною актинолітизацією й епідотизацією.

Аланіт належить до поширених акцесорних мінералів гранітів, граніто-гнейсів і гранітних пегматитів, але рідко його вміст у породі сягає промислових значень. У світовому масштабі близьким аналогом Анадольського рудопрояву можна вважати епідот-кварцові метасоматити масиву Халдзан-Буреттег у Західній Монголії, вміст аланіту в яких коливається від 0,1 до 5 % [1]. Це значно менше, ніж на Анадольському об'єкті. Навіть з урахуванням наявності інших мінералів-носіїв, вміст оксидів REE у згаданих метасоматитах не перевищує 2 %, тоді як на окремих ділянках "дайки", за нашими орієнтовними підрахунками, він

© В.М. БЕЛЬСЬКИЙ, Г.О. КУЛЬЧИЦЬКА,
Д.К. ВОЗНЯК, О.Є. ГРЕЧАНОВСЬКА, 2013

сягає 10, а у центральній частині (за даними [10]) — понад 20 %. Кристалізація епідотових метасоматитів Монголії відбувалася в порівняно вузькому інтервалі значень температури: від 450—420 (епідот) до 360—320 °С (кварц).

До відкриття Анадольського рудопрояву найбагатшими на Українському щиті (УЩ) вважалися салтичанські граніти у Західному Приазов'ї. Вміст в них аланіту коливається від 0,1 до 2 % [18], а місцями переходить у розряд пороудоутворювальних [8]. Тому відкриття майже мономінеральної аланітової жили серед гранітів поблизу с. Анадоль закономірно поставило питання про умови її утворення. Дослідження флюїдних включень у кварці для вирішення цієї задачі, на жаль, не допомогло прояснити ситуацію, оскільки кварц кристалізувався останнім, вже після того, як температура в системі мінералоутворення стабілізувалася на рівні 170—140 °С [7]. Кварц кристалізувався за участі концентрованих Na-Ca-хлоридних розчинів, частка Na в яких до закінчення кристалізації збільшилася. Єдиний висновок, який вдалося отримати, що формування жили мало б відбуватися на відносно невеликій глибині, яка навряд чи перевищувала 1 км, оскільки тиск флюїдів був значно нижчим за 30 МПа.

Нашу увагу привернула робота японських колег [20], які за допомогою методу *EMPA* дослідили хімічний склад аланіту з гранітних порід Японської острівної дуги. Склад мінералу у межах рудопроявів Японської дуги стабільний, коливання вмісту елементів не виходить за межі чутливості методу *EMPA*. Помістивши дані на діаграму складу $Al_2O_3 - Fe_2O_3 - \Sigma REE_2O_3$ і зіставивши їх з літературними даними для аланіту з неорогенних гранітоїдів різних тектонічних зон земної кори, вони зробили висновок про зниження фугитивності кисню (f_{O_2}) під час кристалізації мінералу у ряду: внутрішньоконтинентальні зони — острівні дуги — континентальні окраїни. У разі зниження f_{O_2} частка тривалентного феруму у складі аланіту зменшується. Ми вирішили використати ці дані, щоб оцінити f_{O_2} під час формування Анадольської "дайки".

Мінералогія. Аланіт $(Ca, REE)_2(Al, Fe^{3+})_3 \times [SiO_4]_3(OH)$ в Анадольському рудопрояві — це не лише концентратор REE. Це також головний пороудоутворювальний мінерал, кількість якого коливається в межах 10—80, а на окремих ділянках сягає 90 %. Виявлено дві ге-

нерації мінералу: більш рання — аланіт-1 і більш пізня — аланіт-2. У підпорядкованій кількості трапляються кварц, флюорит, апатит, бритоїт, церіаніт, церит, паризит, манганієміт, епідот [10, 11, 15]. Аланіт-1 утворює щільні агрегати чорних ідіоморфних кристалів з рівними гранями розміром 1—10 мм з кварцом в інтерстиціях (рис. 1). У разі більшого скупчення кварцу і утворення мигдалин або лінзоподібних прожилків, поблизу зальбандів утворюються видовжені двоголові кристали аланіту дещо меншого розміру (рис. 2). Серед них досить часті здвійниковані індивіди. Характерна риса двоголових кристалів — чітко виражена зональна будова: довкола ядра, інтенсивно забарвленого в бурій колір, існує зона слабо забарвленого аланіту, тоді як головки кристалів знову бурі. Неоднорідним розподіленням хромофорних елементів характеризується також аланіт щільних агрегатів, що виявляється в різних схемах абсорбції для сусідніх індивідів. Колір кристалів вздовж N_g змінюється від фіолетово-червоного і малинового до бурого, зелено-бурого і навіть смарагдово-зеленого. Ще більша неоднорідність забарвлення властива пізній генерації. Тонкозернистий агрегат аланіту-2 складений кристалами неправильної форми, щільно впресованими один в одного, і плямистим забарвленням, не завжди пов'язаним з межами індивідів.

Замість аланіту в зальбандах трапляються ізометричні кристали епідоту (рис. 3) або епідотом складені вершини кристалів аланіту, що виступають всередину мигдалини (рис. 4). Для аланіту-2 відмічено чергування бурих дрібних зерен з такими ж зернами безбарвного епідоту (рис. 5). У таких випадках і аланіт, і епідот

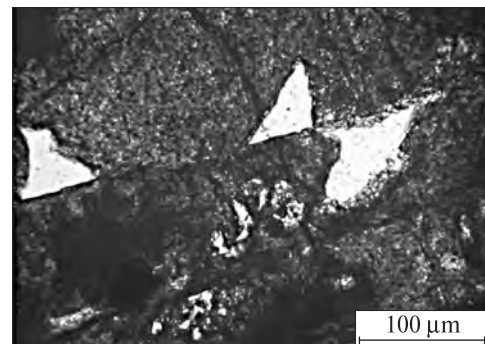


Рис. 1. Ідіоморфні кристали аланіту (темний) з кварцом в інтерстиціях (світлий)

Fig. 1. Idiomorphic allanite crystals (dark) and quartz in the interstices (light)

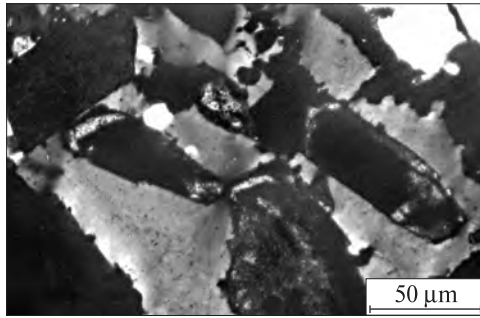


Рис. 2. Зонально забарвлені двоголові кристали аланіту в зальбандах кварцової мигдаліни. Ніколі +
Fig. 2. Zonal colored bi-tops allanite crystals in quartz amygdaloidal selvage. Nicole +

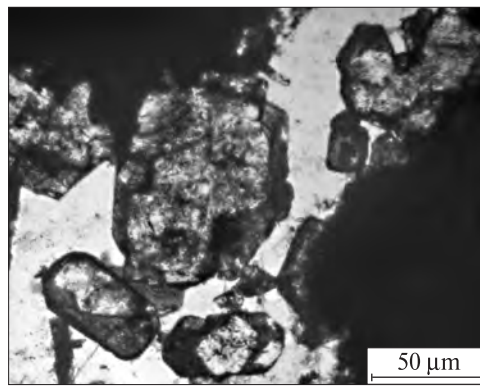


Рис. 3. Ізометричні кристали епідоту в зальбандах кварцової мигдаліни
Fig. 3. Isometric epidote crystals in quartz amygdaloidal selvage

розбиті характерними тріщинами, властивими висохлим гелям кремнезему.

Хімічний склад аланіту. Аналізи мінералу з Анадольського рудопрояву підтверджують неоднорідність його складу [11]. Особливо нерівномірним є вміст феруму, що коливається від 16–19 до 7–9 % (у перерахунку на FeO). Відповідно, при цьому зменшується $\Sigma\text{REE}_2\text{O}_3$ (з 24 до 11 %) та зростає вміст Al_2O_3 (з 13 до 24) і менш помітно — CaO (з 9 до 16) та SiO_2 (з 29 до 37 %). За складом REE аланіт-1 і аланіт-2 належать до церієвого виду — аланіт-(Ce). Церій складає одну половину ΣREE , а La і Nd майже в рівних кількостях — іншу. На решту REE припадає не більше 1–2%. Збіднені на Fe і REE, але збагачені на Al, Si та Ca відміни наближаються за складом до епідоту і кліноцоїзиту, що узгоджується зі спостереженнями в шліфах. Характерною рисою аланіту є наявність MnO і MgO (до 2 % кожного) і флуору (до 1%). Збільшення вмісту

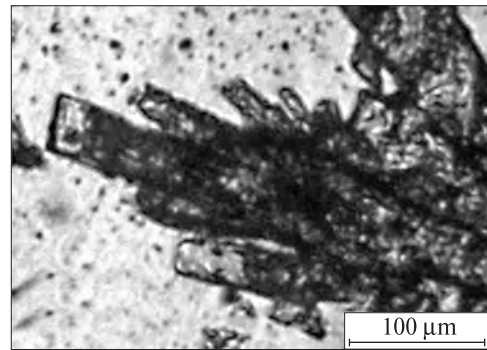


Рис. 4. Агрегат видовженопризматичних кристалів аланіту з прозорими головками, складеними епідотом
Fig. 4. Aggregate of prismatic-elongated allanite crystals with transparent epidote tops

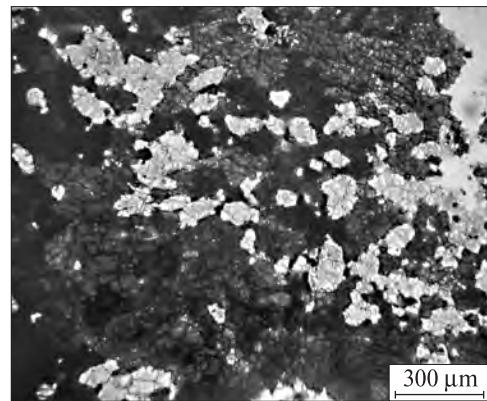


Рис. 5. Асоціація пізньої генерації аланіту (темний) з епідотом (світлий). Обидва мінерали з характерними тріщинами усихання

Fig. 5. Association of later generation of allanite (dark) with epidote (light). Both minerals have characteristic shrinkage cracks

мангану корелює зі збільшенням Fe і REE, а магнію, навпаки, з їх зменшенням. Таким чином, з урахуванням останніх даних щодо структури мінералів групи епідоту [19] і заселеності позицій в анадольському аланіті [11], його формула набуває такого вигляду: $(\text{Ca}, \text{Mn})(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Ca})(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{Al}(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Ti}, \text{Al})[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH}, \text{F})$.

Уран і торій у мінералі не виявлено.

На жаль, з десятка аналізів анадольського аланіту [11] лише у двох отримані дані щодо вмісту FeO і Fe_2O_3 (табл. 1, ан. 1, 2). Один з них — методом "микрої" хімії, інший, запозичений з роботи [10], — методом EMPA. На дискримінаційній діаграмі $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \Sigma\text{REE}_2\text{O}_3$ Hoshino et al. [20] фігуративні точки 1 і 2 проаналізованих зразків (рис. 6) потрапляють у протилежні поля. Можна було б

припустити, що розсіювання точок зумовлено різними способами дослідження зразків. Однак тоді точки мали б "помінятися місцями", бо, як це переконливо показано для мінералів сімейства берилу [14], завищення вмісту Fe^{3+} відбувається внаслідок "мокрого" аналізу. Отже, залишається зробити висновок, що розсіювання точок спричинене неоднорідним складом аланіту, що, власне, підтверджено результатами електронно-мікроскопічних аналізів [11] та оптично-мікроскопічними спостереженнями.

Якщо орієнтуватись на результати "мокрої" хімії, то аланіт-(Ce) з Анадольського рудопрояву (т. 2), як це впливає з діаграми *Hoshino et al.* [20], свідчить про формування його в умовах активної континентальної окраїни з низьким потенціалом кисню. У це ж поле на діаграмі потрапляє більшість зразків аланіту із гранітів і пегматитів Східного Приазов'я (табл. 1), хімічні аналізи яких наведені в роботах [4, 8, 9, 16, 18]. Фігуративні точки аланіту із гранітів і пегматитів Салтичої Могили у Західному Приазов'ї, житомирського і токівського граніту розміщуються переважно в полі внутрішньоконтинентальної тектонічної зони, хоча переконливої приуроченості точок до конкретної тектонічної зони не спостерігається. Очевидно, що розсіювання точок, окрім методики, спричинене нерівномірним вмістом елементів в окремих генераціях аланіту. Це наглядно демонструють два однотипні аналізи з одного рудопрояву (т. 6 і 7 на діаграмі). Отже, діаграма *Hoshino et al.* [20] не може бути використана для розділення аланітів УЩ через нестабільність їхнього складу. Проте навіть з врахуванням розбіжності результатів, спричиненої різними методами і методиками аналізу та способами пробопідготовки, чітко

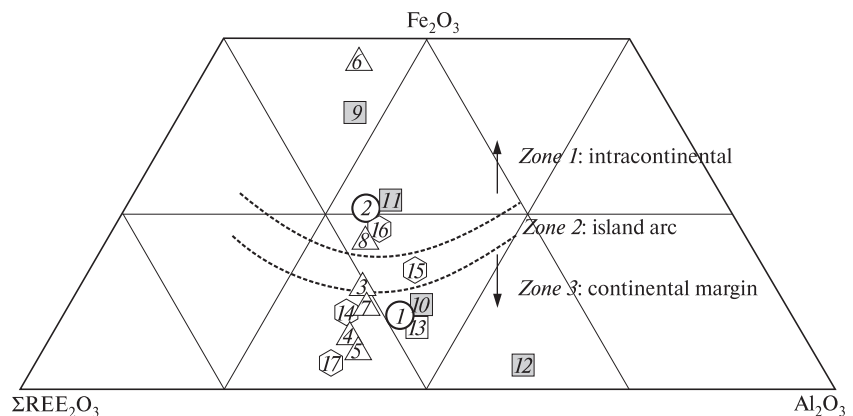
фіксується велика частка двовалентного феруму в аланіті з рудопроявів Східного Приазов'я, очевидно, як наслідок особливого статусу цієї ділянки земної кори у докембрії.

Склад летких домішок. Індикатором потенціалу кисню в середовищі мінералоутворення може також слугувати склад летких продуктів піролізу мінералу. Леткі сполуки, що виділяються під час нагрівання мінералу в інертному середовищі, утворюються внаслідок: а) десорбції газів з відкритих пор; б) декрепitaції флюїдних включень; в) дисоціації та конденсації хімічних груп з леткими елементами. Останні або входять до структури мінералу (F-, OH-групи), або містяться як домішка і пов'язані з різного роду дефектами (F-, OH-, CO-, CO_3 -, CH_3 -, NO-групи тощо), у тому числі мінеральними включеннями в аланіті. Окрім порових газів, які зазвичай до 250 °C повністю видаляються з мінералу, склад летких компонентів в інших температурних інтервалах прямо залежить від f_{O_2} у середовищі мінералоутворення. Чим вища частка окиснених летких сполук у продуктах піролізу, тим вищі значення f_{O_2} . У цьому плані дві генерації аланіту помітно відрізняються між собою (табл. 2).

H_2O . Найбільша кількість води (~1,5 %) виділяється з обох генерацій аланіту в інтервалі 850–1050 °C як наслідок руйнування структурних OH-груп, що близько до теоретичного вмісту H_2O у цьому мінералі. Для аланіту-1 це головний об'єм води, в інших температурних інтервалах її виділення порівняно незначні. На відміну від нього, аланіт-2 майже рівномірно виділяє воду в усіх температурних інтервалах, внаслідок чого її загальна сума зростає щонайменше вдвічі. Отримані для окремих проб піролітичні криві виглядають досить

Рис. 6. Дискримінаційна діаграма *Hoshino et al.* [20] з фігуративними точками складу аланіту з геологічних комплексів УЩ. Номери точок відповідають номерам аналізів у табл. 1

Fig. 6. Hoshino's et al. [20] discriminatory diagram of figurative points of allanite composition of geological complexes of the Ukrainian Shield. The numbers of points are corresponding to numbers of analysis in Table 1



Таблиця 1. Хімічний склад аланіту із рудопроївів Українського щита, мас. %
 Table 1. Chemical composition of allanite of the Ukrainian Shield ore occurrences, wt. %

Компонент	1*	2*	3	4	5	6	7	8	9*	10	11	12	13	14	15*	16*	17
SiO ₂	28,9	29,7	30,54	30,4	29,3	31,82	30,3	27,5	29,16	33,91	32,36	35,4	31,62	31,48	35,16	30,03	30,74
TiO ₂	0,59	0,21	1,47	1,1	1,62	0,96	1,56	1,14	0,82	1,39	0,44	—	0,55	0,77	2,12	1,02	0,38
Al ₂ O ₃	16,13	12,5	15,8	15,6	15,8	10,36	15,55	14,7	9,29	15,07	14,5	19,78	17	14,6	14,05	18,16	15,21
Fe ₂ O ₃	4,18	11	6,56	3,3	2,63	25,76	4,94	9,93	16,97	3,88	11,96	0,97	3,72	4,72	5,98	13,12	1,62
FeO	9,83	6,55	12,1	14,94	16,37	—	14,65	12,07	18,04	12,31	1,9	12,95	10,41	12,35	7,9	—	13,6
CaO	13,39	14,47	7,28	7	7,7	5,73	7,7	8	4,4	11,03	10,92	12,55	12,6	9,72	9,57	8,52	8,92
MgO	1,22	0,55	1,53	0,86	0,94	0,69	0,75	1,44	1,86	1,19	1,75	0,06	2,05	0,43	2,81	0,36	0,16
MnO	1,41	1,97	—	—	—	0,27	—	Следи	0,32	0,2	—	0,16	—	0,55	0,39	0,1	0,26
K ₂ O	0,05	0,017	0,04	0,04	0,06	—	0,22	0,05	0,09	0,36	—	—	—	—	0,59	—	0,22
Na ₂ O	0,1	0,027	0,04	0,04	0,04	—	0,03	0,11	0,13	0,14	—	—	—	0,13	0,73	—	0,17
TR ₂ O ₃	18,82	19,09	22,8	23,6	22,9	19,58	21,9	21,84	17,1	15,89	18,7	15,52	18,08	22,61	14,97	24,97	25,07
ThO ₂	—	—	0,4	0,4	0,4	2,08	0,4	0,56	—	0,89	—	0,78	—	0,78	1,71	1,8	1,13
H ₂ O ⁺	—	1,04	1,56	2,49	2,5	1,82	2,42	2,7	1,16	3,23	8,1	1,9	3,54	2,21	4,08	0,3	2,79
H ₂ O ⁻	—	0,17	0,06	0,11	0,2	0,5	0,09	0,39	0,8	0,26	0,5	—	—	0,05	—	0,1	—
Σ	99,58	99,6	100,14	99,88	100,46	99,57	100,51	100,43	100,15	99,75	100,63	100,07	99,57	100,48	100,2	100,49	100,27

Пр и м і т к а. Місця знаходження мінералу: 1, 2 — Анадольський рудопроїв; 3—8 — граніти і пегматити Східного Приазов'я; 9—12 — граніти і пегматити Салтичії Могили, 13 — епідотові метасоматити Західного Приазов'я; 14, 15 — граніт токівський; 16 — граніт житомирський; 17 — пегматит Корсунь-Новомиргородського плутону. Аналізи: 1 — хімічна лабораторія ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, аналітик О. Красюк; 2 — [3]; 3—8, 10, 11, 13 — [8]; 9 — [18]; 12, 14 — [9]; 15, 16 — [4]; 17 — [2]. * Також діагностовано: 2,21 P₂O₅ (ан. 1); 1,04 SrO, 0,04 P₂O₅, 0,77 CO₂ та 0,8 F (ан. 2); 0,011 U₂O₈ (ан. 9); 0,14 PbO (ан. 15); 0,87 ZrO₂ і 0,14 PbO (ан. 16).

Notes. Places of mineral finding: 1, 2 — Anadol ore occurrence; 3—8 — granites and pegmatites of Eastern Azov region; 9—12 — Saltycha Mogyla granites and pegmatites, 13 — epidote metasomatites of West Azov region, 14, 15 — Tokiv granite, 16 — Zhytomyr granite, 17 — pegmatites of Korsun-Novomyrhorod pluton. Analysis: 1 — chemical laboratory of M. Semenenko IGMOF NAS of Ukraine, analyst O. Krasnyuk; 2 — [3]; 3—8, 10, 11, 13 — [8]; 9 — [18]; 12, 14 — [9]; 15, 16 — [4]; 17 — [2]. * 2.21 P₂O₅ (an. 1); 1.04 SrO, 0.04 P₂O₅, 0.77 CO₂ and 0.8 F (an. 2); 0.011 U₂O₈ (an. 9); 0.14 PbO (an. 16) were also diagnosed.

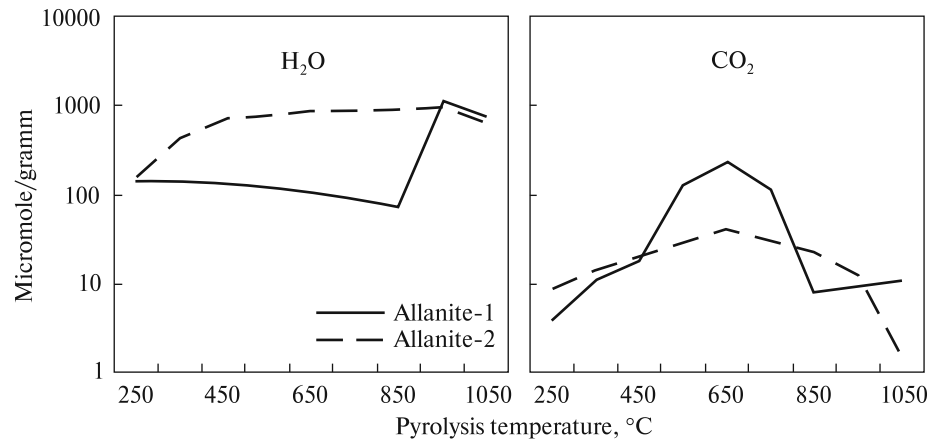


Рис. 7. Криві виділення H₂O і CO₂ з різних генерацій аланіту

Fig. 7. Volatilization curves of H₂O and CO₂ of different allanite generations

контрастно (рис. 7). Наявність "низькотемпературної" води на кривій для аланіту-2 свідчить про недостатнє прогрівання цієї відміни, тобто про низькотемпературні умови її кристалізації (<450), тоді як аланіт-1, вочевидь, кристалізувався не нижче 850 °С.

CO₂. Так само контрастним є виділення CO₂ з різних генерацій аланіту (рис. 7), причому рання генерація виділяє CO₂ хоча й порівняно небагато, однак більше, ніж аланіт-2 (табл. 2). Максимум виділення CO₂ припадає на інтервал 450—650 °С, що дозволяє впевнено пов'язувати цей пік з карбонатними групами біля атомів Се та інших лантанідів, бо саме у цих

температурних межах розкладаються флуоркарбонати REE — бастнезит, паризит, синхізит. У цьому ж інтервалі відбувається дисоціація карбонатних груп біля атомів Fe²⁺, проте у даному випадку їхній внесок мізерний — у разі руйнування комплексів Fe²⁺—CO₃ кількість утвореного СО за цих значень температури була б на порядок більшою. В аланіті-2 менша кількість CO₃-груп утримується ширшим колом елементів. Серед них REE, які формують помітний максимум близько 650 °С, Fe³⁺ і Mg, що спричинюють підвищений фон CO₂ між 650 і 850 °С, можливо, Fe²⁺, завдяки якому крива піднята між 250 і 450 °С. Той

Таблиця 2. Склад летких продуктів піролізу (в межах від 250 до 1050 °С) двох генерацій аланіту Анадольської "дайки", ppm

Table 2. Composition of the volatile pyrolysis products (within the limits of 250—1050 °С) for the two generations of the Anadol "dyke" allanite, ppm

Компонент	Аланіт-1		Аланіт-2		Аланіт салтичанського граніту
	середній вміст, n = 7	середнє відхилення	середній вміст, n = 5	середнє відхилення	
H ₂ O	14000	2000	29000	3500	18900
H ₂	37	18	2,3	0,8	73
CO ₂	6700	2900	4100	360	3800
CO	130	140	15	2,6	76
CH ₄	2,1	0,8	0,7	0,5	1,9
N ₂	3,5	1,7	21	3,2	5,5
NO	0,0	0,0	1,9	0,6	0,0
H ₂ O/H ₂	250—2500	—	9000—23000	—	180
CO ₂ /CO	50—400	—	250—300	—	1,7
CO ₂ /H ₂ O	0,40—0,70	—	0,13—0,17	—	0,28

П р и м і т к а. Умови піролізу: ступінчасте нагрівання від 50 до 1050 °С мономінеральної фракції з розміром частинок 0,5—1,0 мм. Визначення складу продуктів піролізу через кожні 200 °С підвищення температури. Газовий хроматограф ЛХМ-8Мд, детектор — катарометр, газ-носіє — гелій, сорбент — полісорб-1.

N o t e. Pyrolysis procedure: stepwise heating from 50 to 1050 °С of monomineralic fraction with 0.5—1.0 mm particles. Fixation of pyrolysis products every 200 °С. Gas chromatograph ЛХМ-8Мд, detector — katharometer, carrier gas — helium, sorbent — polisorb-1.

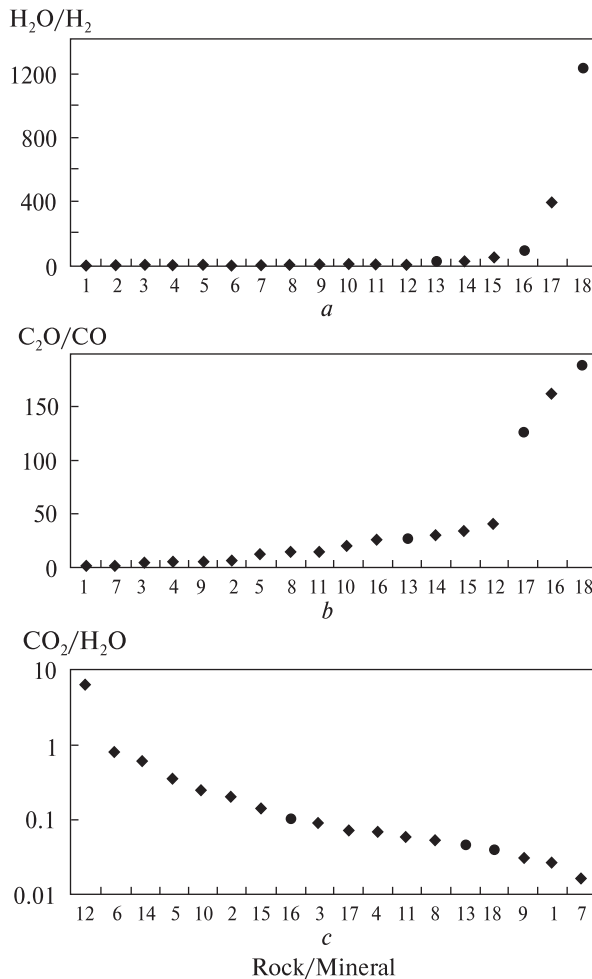


Рис. 8. Середні співвідношення молекулярної кількості H_2O/H_2 , CO_2/CO і CO_2/H_2O у продуктах піролізу (250–1050 °С) порід і мінералів деяких геологічних об'єктів УЩ (у дужках зазначено кількість аналізів): 1 – граніт новоукраїнський (2); 2 – пегматити Коростенського плутону (18); 3 – пегматити Корсунь-Новомиргородського плутону (6); 4 – граніт анадольський (3); 5 – сієніти Азовського штоку (49); 6 – сієніти Яструбецького масиву (29); 7 – пегматити Полохівського поля (30); 8 – граніт салтичанський (2); 9 – граніт стародубовський (2); 10 – породи Октябрського масиву (19); 11 – пегматити Шевченківської тектонічної зони (9); 12 – породи Чернігівського масиву (30); 13 – аланіт салтичанського граніту; 14 – сієніти Покрово-Кириївського масиву (12); 15 – граніт хлібодарівський (3); 16 – аланіт-1 Анадольського рудопрояву; 17 – жильна порода цього рудопрояву; 18 – аланіт-2 цього рудопрояву

Fig. 8. The mean molecular ratio of H_2O/H_2 , CO_2/CO and CO_2/H_2O in products of pyrolysis (250–1050 °C) of rocks and minerals of some geological objects of the Ukrainian Shield (in parentheses shows the quantity of tests): 1 – granite of Novoukrainka complex (2); 2 – Korosten pluton pegmatites (18), 3 – Korsun-Novomyrgorod pluton pegmatites (6), 4 – Anadol granite (3), 5 – Azov stock syenite (49), 6 – Yastrubets stock syenite (29), 7 – pegmatites of Polohivka field (30), 8 – granite of Saltychia complex (2), 9 – Starodubivka granite (2), 10 – rocks of Oktyabrsk massif (19), 11 – pegmatites of Shevchenko tectonic zone (9), 12 – rocks of Chernigivka massif (30), 13 – allanite of Saltychia granite, 14 – syenite of Pokrovo-Kyryivovo massif (12), 15 – granite of Hlibodarivka complex (3), 16 – allanite-1 of Anadol ore mineralization, 17 – Anadol vein rock, 18 – allanite-2 of Anadol ore mineralization

факт, що більш рання генерація аланіту містить більше дефектів у вигляді карбонатних груп біля атомів REE, ніж пізня, ставить під сумнів припущення про утворення флуоркарбонатів унаслідок постгенетичних змін Анадольської дайки. У такому випадку карбонатизація мала б проявитися більш інтенсивно в тонкозернистій відміні аланіту з розвинутою поверхнею зерен. Утворення багнетиту по аланіту може бути закономірним наслідком очищення мінералу від домішки атомів карбону, захоплених під час кристалізації аланіту-1.

H_2 , CO і CH_4 . Кількість цих компонентів у газовій суміші дуже мала, особливо для аланіту-2, що досить дивно, оскільки мінерали, до складу яких входить Fe^{2+} , зазвичай генерують значну кількість H_2 і CO . Цей факт можна розглядати як ознаку високої f_{O_2} під час кристалізації мінералів Анадольського рудопрояву. Унаслідок цього співвідношення H_2O/H_2 і CO_2/CO досягають великих значень.

За цими показниками аланітова порода разом з довколишніми метасоматитами в ряду геологічних утворень УЩ займає крайнє місце праворуч, в області максимальних значень (рис. 8, a, b). Для переконливості зазначимо, що фігуративні точки аланітів із пегматитів Слюдянки та Ільменських гір розташувалися б у лівій частині цього ряду. Можливо, наш банк даних не охоплює всієї розмаїтості геологічних утворень, але серед кількох тисяч результатів визначення складу продуктів піролізу порід і мінералів Анадольська "дайка" займає особливе місце.

Широкий діапазон значень H_2O/H_2 і CO_2/CO зумовлений коливаннями вмісту саме відновних сполук. Для них відхилення від середнього значення іноді перевищує 100 %, тоді як вміст CO_2 і H_2O більш стабільний. Навіть за такого коливання очевидним є вищий потенціал кисню для аланіту-2 порівняно з аланітом-1. Більше того, насиченість аланіту-2 киснем проявилася в утворенні NO під час

піролізу. Це дуже рідкісний газ у продуктах піролізу геологічних зразків, а виділення його за температури понад 250 °С взагалі зафіксовано нами вперше. Під час нагрівання аланіту-2 утворюється також відносно багато N₂, що також не часто трапляється в природних зразках. Максимальна кількість NO і N₂ утворюється близько 650 °С і корелює з максимальним руйнуванням дефектів REE—CO₃ в аланіті, що наводить на думку про можливу участь сполук нітрогену в транспортуванні REE у верхні частини земної кори.

Найближче до "дайки" за співвідношеннями H₂O/H₂ і CO₂/CO розташовані граніти хлібодарівського комплексу, однак це ще не дає підстав вважати їх материнськими. Джерелом флюїдів для "дайки" могли бути навіть анадольські граніти як такі, що втратили леткі компоненти. Як одну з причин високого потенціалу кисню в середовищі можна розглядати лужну специфіку мінералоутворювального флюїду, бо саме лужні породи характеризуються малою часткою відновних сполук серед продуктів піролізу [6]. Цей висновок, зроблений за непрямими ознаками, поки що не підтверджений іншими фактами.

Порівнюючи породні комплекси за показником CO₂/H₂O (рис. 8, с), який певною мірою корелює з величиною флюїдного тиску і, відповідно, глибиною формування порід, можна зробити висновок, що Анадольська "дайка" не належить до геологічних тіл з великим ерозійним зрізом, однак поверхневим утворенням її також не можна назвати. Тому було б неправильним пов'язувати високий потенціал кисню лише з малою глибиною формування "дайки". Кристалізація генерацій аланіту, очевидно, відбувалася на тлі зниження флюїдного тиску, про що свідчить помітне зменшення частки CO₂ у продуктах піролізу аланіту-2.

Висновки. 1. Аланіт Анадольської "дайки" відзначається нестабільним хімічним складом, що відрізняє його від такого з Японської острівної дуги і деяких інших рудопроявів [20, 21].

2. Анадольському аланіту, як і іншим аланітам з рудопроявів УЩ, властивий широкий діапазон співвідношення Fe²⁺/Fe³⁺ у складі мінералу, з переважанням то однієї валентної форми феруму, то іншої, що не дозволяє розмежувати рудопрояви аланіту за допомогою дискримінаційної діаграми *Hoshino et al.* [20].

Хоча, на загал, у рудопроявах Східного Приазов'я переважає аланіт з вищою часткою Fe²⁺, як це властиво континентальним окраїнам.

3. Склад летких домішок в аланіті ще більш нестабільний, особливо вміст відновних сполук карбону і водню. За величиною співвідношень H₂O/H₂ і CO₂/CO жильна порода "дайки" і аланіт, зокрема, належать до максимально окиснених серед геологічних утворень УЩ.

4. Нестабільний склад мінералоутворювальних і домішкових елементів, очевидно, зумовлений значною зміною температурних і баричних умов формування дайки. Температура кристалізації материнського флюїду змінювалася у широкому діапазоні: від ≥850 (рання генерація аланіту) до <450 (пізня генерація) і 170—140 °С (кварц). Зниження температури відбувалося на тлі помірного зниження флюїдного тиску, який на момент кристалізації пізнього аланіту був <<30 МПа.

5. Високий ступінь окиснення міг бути зумовлений малою глибиною формування "дайки", а також лужним характером мінералоутворювального флюїду.

ЛІТЕРАТУРА

1. Андреев Г.В., Рунт Г.С. Редкометалльные эпидот-кварцевые метасоматиты массива Халдзан-Бурэгтэг // Зап. ВМО. — 1996. — Ч. СХХV, № 6. — С. 24—30.
2. Братусь М.Д., Гнатив Г.М. Акцессорный ортит из Корсунь-Миргородского плутона // Минерал. сб. — 1969. — № 23, вып. 4. — С. 439—443.
3. Васильченко В.В., Галицкий В.В., Кривонос В.П., Марченко Е.Я. Новый тип флюорит-апатит-ортитовых метасоматитов (докембрий Украинского щита) // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1990. — № 7. — С. 5—7.
4. Івантишин М.М. Акцесорні рідкісні мінерали та розсіяні елементи в гранітах і пегматитах Українського кристалічного щита. — К.: Вид-во АН УРСР, 1960. — 244 с.
5. Кривдик С.Г., Седова Е.В. Тавловское (Анадольское) редкоземельное рудопроявление Восточного Приазовья // Наук. пр. ДонНТУ. — 2008. — № 7. — С. 151—154.
6. Кульчицкая А.А. Летучие продукты пиролиза минералов как индикаторы условий минералообразования // Теория, история, философия и практика минералогии: Материалы IV Междунар. минерал. сем. (Сыктывкар, Республика Коми, 17—20 мая, 2006). — Сыктывкар: Геопринт, 2006. — С. 242—243.
7. Кульчицкая Г.О., Возняк Д.К., Бельский В.М., Галабулда Ю.А. Про умови утворення Анадольської "дай-

- ки" // Мінерал. зб. — 2012. — № 62, вип. 2. — С. 141—148.
8. Лазаренко Е.К., Лавриненко Л.Ф., Бучинская Н.И. и др. Минералогия Приазовья. — Киев : Наук. думка, 1981. — 432 с.
 9. Ляхович В.В. Акцессорные минералы. — М. : Наука, 1968. — 275 с.
 10. Марченко Е.Я. Ортитовые метасоматиты — новый тип редкоземельного орудинения // Минерал. журн. — 1994. — **16**, № 5/6. — С. 84—89.
 11. Мельников В.С., Гречановська О.Є., Юшин О.О. та ін. Мінеральні асоціації "ортитової дайки" та умови утворення Анадольського рідкісноземельного рудопрояву Приазов'я // Мінерал. зб. — 2012. — № 62, вип. 2. — С. 128—140.
 12. Панов Б.С., Ивантишина О.М., Кривонос В.П., Полуновский Р.М. Новое проявление акцессорной ортитовой минерализации в Приазовье // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1991. — № 4. — С. 97—101.
 13. Панов Б.С., Панов Ю.Б. Рудные формации Приазовской редкоземельно-редкометалльной области Украинского щита // Минерал. журн. — 2000. — **22**, № 1. — С. 81—86.
 14. Платонов А.Н., Куприянова И.И., Таран М.Н. Железосодержащие бериллы : изоморфные серии, кристаллохимия ионов железа, оптические спектры поглощения и их типоморфное значение // Там же. — 2012. — **34**, № 1. — С. 81—93.
 15. Хоменко В.М., Косоруков О.О., Стрекозов С.М., Клименко Г.М. Кристаллохімія, морфологія та послідовність утворення рідкісноземельних мінералів Анадольського рудопрояву (Приазов'я) // Теоретичні питання і практика дослідження метасоматичних порід і руд (до 70-річчя В.С. Монахова) : Тези доп. наук. конф. (Київ, 14—16 берез. 2012 р.). — К., 2012. — С. 83—85.
 16. Цуканов В.А. Петрология раннедокембрийских гранитоидов Приазовья. — Киев : Наук. думка, 1977. — 162 с.
 17. Шеремет Е.М., Кривдик С.Г., Пигулевский Л.И. и др. Субщелочной докембрийский магматизм и тектоно-геофизические особенности Восточного Приазовья Украинского щита. — Донецк : Ноу-лидж, 2010. — 289 с.
 18. Юрк Ю.Ю., Марченко Є.Я., Чашка О.І. Акцессорний ортит з гранітів і пегматитів докембрію Приазов'я. — Доп. АН УРСР. Сер. Б. — 1970. — № 3. — С. 225—227.
 19. Armbruster T., Bonazzi P., Bermanec V. et al. Recommended nomenclature of epidote-group minerals // Eur. J. Mineral. — 2006. — **18**. — P. 551—567.
 20. Hoshino M., Kimata M., Nishida N. et al. The chemistry of allanite from the Pass, Yamanashi, Japan // Miner. Mag. — 2005. — **69** (4). — P. 403—423.
 21. Wood Scott A., Ricketts Alice. Allanite-(Ce) from the eocene casto granite, Idano : response to hydrothermal alteration // Can. Miner. — 2000. — **38**. — P. 81—100.

Надійшла 29.11.2012

*В.Н. Бельский, А.А. Кульчицкая,
Д.К. Возняк, Е.Е. Гречановская*

**ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АЛЛАНИТА
КАК ИНДИКАТОР ФЛЮИДНОГО РЕЖИМА
ОБРАЗОВАНИЯ АНАДОЛЬСКОЙ "ДАЙКИ"
(ПРИАЗОВСКИЙ МЕГАБЛОК
УКРАИНСКОГО ЩИТА)**

В работе проанализирован состав главных и второстепенных компонентов в алланите (ортите) — редкоземельном силикате из группы эпидота — в основном рудном и породообразующем минерале мощной рудоносной жилы, разведанной в Восточном Приазовье и известной под названием Анадольская алланитовая "дайка". Алланит из нее, также как и некоторые другие находки алланита в Приазовье, характеризуется нестабильным содержанием основных элементов в пределах рудопроявления, что отличает их от рудопроявлений Японской дуги и др. Особенно значительно изменяется величина отношения Fe^{2+}/Fe^{3+} как результат изменчивости фугитивности кислорода. Широкими вариациями содержания H_2O , CO_2 , H_2 , CO , N_2 отличается состав летучих продуктов пиролиза анадольского алланита. Ранняя и поздняя генерации минерала различаются по содержанию летучих примесей. От ранней к поздней генерации увеличивается количество H_2O в продуктах пиролиза, уменьшается количество CO_2 , возрастает величина отношений H_2O/H_2 и CO_2/CO . В составе продуктов пиролиза поздней генерации зафиксирован NO , впервые обнаруженный среди высокотемпературных продуктов пиролиза минералов. По величине H_2O/H_2 и CO_2/CO жильная порода и алланит, в частности, принадлежат к максимально окисленным и не имеют аналогов на Украинском щите. Сделан вывод, что формирование Анадольской рудоносной жилы происходило при снижении температуры от ≥ 850 (ранняя генерация алланита) до < 450 (поздняя генерация) и $170—140$ °C (кварц) и умеренном снижении давления. Высокий потенциал кислорода в среде минералообразования, вероятно, обусловлен сочетанием небольшой глубины образования "дайки" со щелочным характером материнского флюида.

*V.M. Belsky, G.O. Kulchytska,
D.K. Voznyak, O.Ye. Grechanovska*

**CHEMICAL COMPOSITION OF ALLANITE
AS THE INDICATOR OF FLUID REGIME
OF ANADOL "DYKE" FORMATION (AZOV
MEGABLOCK, THE UKRAINIAN SHIELD)**

Allanite (orthite) — a rare earth silicate from epidote group commonly known as accessory mineral of granitoids has been analyzed in the work. Ore-bearing veins explored at the Anadol (Eastern part of Azov Megablock, the Ukrainian Shield) and known as "dike" are unique because allanite is the main mineral of rock formation. Opening of almost monomineralic allanite veins among granites naturally led to the question of the conditions of its formation. Chemical composition of the Anadol allanite and compo-

sition of volatile impurities in it are analyzed in the paper. It is shown that the mineral from the Anadol "dike", as well as some other findings in the Azov Megablock, are characterized by volatile content of major elements, including REE, Fe, Al and Ca within one ore occurrence, which distinguishes it from the Japan island arc allanite and others. The ratio of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ is especially volatile, as a consequence of changing oxygen fugacities (f_{O_2}), which does not allow using the discriminatory chart of M. Hoshino et al. (2005) to identify the tectonic conditions of formation of "dikes". Composition of volatile impurities of the Anadol allanite obtained as a result of gas analysis of products of high-temperature pyrolysis, also has wide variations in the content of H_2O , CO_2 , H_2 , CO , N_2 . There are two generations of allanite — early and late ones, identified in the Anadol ore occurrence. They differ in content of major and minor components. The amount of water in the products of pyrolysis increases from early to late generation, which is associated with a decrease in the formation temperature of the generations. The amount of CO_2 decreases that is seen as a consequence of reducing of fluid pressure and the values of $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ and CO_2/CO

increases as a reflection of the growth potential of oxygen to end of crystallization. Mean values of $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ and CO_2/CO pyrolysis products in both generations are by an order of magnitude greater than those for massive entourage of the "dike". On these indicators the "dike" veined rock and allanite belong to the most oxidized ones and have not analogues in the Ukrainian Shield. High oxygen potential during crystallization of allanite late generation was first recorded in formation of NO in the high-temperature pyrolysis products of minerals. The data of pyrolysis gas chromatography and previously obtained results of the study of fluid inclusions in quartz allow us to conclude that the formation of Anadol ore-bearing veins was accompanied by a significant reduction in the temperature from ≥ 850 (early allanite generation) to < 450 (later allanite generation) and $170\text{--}140$ °C (quartz), and a moderate decrease in fluid pressure at the time of the late allanite crystallization was $\ll 30$ MPa. High oxygen potential in the mineral formation environment was caused by the shallow depth of formation of "dike" and alkaline characteristics of the parent fluid.

УДК 549.623.54 (477)

М.М. Таран, С.Г. Кривдік, Н.Г. Павлова

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: m_taran@hotmail.com

ОПТИКО-СПЕКТРОСКОПІЧНЕ ВИВЧЕННЯ МАГНЕЗІАЛЬНО-ЗАЛІЗИСТИХ СЛЮД ІЗ КАРБОНАТИВІВ І УЛЬТРАОСНОВНИХ ПОРІД ЧЕРНІГІВСЬКОГО КОМПЛЕКСУ ПІВНІЧНО-ЗАХІДНОГО ПРИАЗОВ'Я

Аналіз поляризованих оптичних спектрів поглинання магnezіально-залізистих слюд переважно флогопіт-анітового складу із ультраосновних порід і карбонатитів чернігівського комплексу в Північно-Західному Приазов'ї свідчить про те, що основний елемент, який бере участь в утворенні центрів забарвлення (поглинання) — залізо, входить до структури у дво- (Fe^{2+}) і тривалентній (Fe^{3+}) формах. При цьому Fe^{2+} займає тільки октаедричні, а Fe^{3+} як окта-, так і тетраедричні структурні позиції. Для біотитів із сьовітів і кімберлітових карбонатитів характерним є входження Fe^{2+} і Fe^{3+} виключно в октаедричні позиції, тоді як для флогопітів із альвікітів і глімеритів — як в Fe^{2+} і Fe^{3+} в октаедричні позиції, так і значної частини Fe^{3+} в тетраедри. Остання обставина зумовлює появу в деяких зразках з таких порід так званої оберненої схеми абсорбції, яка, згідно з літературними даними, є характерною особливістю слюд і з інших карбонатитових масивів. Найбільш прості спектри — короткохвильовий край поглинання зі слабо вираженими смугами електронних дозволених за спіном dd -переходів іонів ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ і, можливо, заборонених за спіном переходів у цих же іонах — встановлено в блідо-забарвлених оранжево-червоних біотитах із найбільш поширених карбонатитових порід комплексу — бефорситів. Для біотитів із фенітизованих порід, розкритих двома свердловинами на східному і західному борти зони розломів, характерним є переважне входження Fe^{2+} і Fe^{3+} в октаедричні позиції структури і пряма схема абсорбції $E \perp c \gg E \parallel c$.

Вступ. Слюди є однією з основних силікатних фаз у породах різноманітного генезису. Серед них біотити — магnezіально-залізисті слюди проміжного складу між флогопітом ($\text{KMg}_3 \times \text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) і анітом ($\text{KFe}_3^+ \text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) — є найбільш поширеними шаруватими силікатами земної кори. Як основний мінерал багатьох магматичних, метаморфічних і метасоматичних порід, що має до того ж велику ізоморфну ємність, біотит є інформативним об'єктом для дослідження за допомогою сучасних спектроскопічних методів*. Так, магnezіально-залізисті слюди біотитового складу є наскрізним мінералом різноманітних порід Чернігівського карбонатитового масиву в Північно-Західному Приазов'ї: практично всі магматичні і метасоматичні (феніти) породи Чер-

нігівського карбонатитового масиву мають у своєму складі слюди флогопіт-анітового ряду [1]. При цьому в силікатних породах (піроксенітах, нефелінових і лужних сієнітах, фенітах), а також у сьовітах (кальцитових карбонатитах з біотитом, піроксеном, амфіболом) слюди мають магnezіально-залізистий склад: біотити ($F = 36\text{—}56\%$) з прямою схемою абсорбції, тоді як в олівінвмісних карбонатитах (бефорсити, альвікіти, кімберлітові карбонатити) слюди більш магnezіальні — флогопіти (F — до 35%). Серед останніх порівняно рідко трапляються флогопіти з оберненою схемою абсорбції — тетраферифлогопіти. Вони наявні переважно в альвікітах, іноді в бефорситах і

* Далі ми всі вивчені тут слюди будемо називати біотитами, флогопітами і тетраферифлогопітами, так, як це зазначено в [1].

кумулятивних перидотитах (нодулі в карбонатах) і майже завжди асоціюють з магнетитом. Проте, порівняно з іншими карбонатитовими комплексами, в Чернігівському масиві тетраферифлогопіт є досить рідкісним мінералом. Це пояснюють значним ерозійним зрізом масиву і, відповідно, пониженою фугітивністю кисню під час його формування [1].

Незважаючи на значне поширення триоктаедричних слюд у породах Чернігівського карбонатитового масиву, їх оптико-спектроскопічні характеристики до цього часу мало вивчені (з цього приводу нам відома лише робота [6], де наведені спектри декількох тетраферифлогопітів із карбонатитів Приазов'я) на відміну, наприклад, від породоутворювальних біотитів із гранітоїдних комплексів північного заходу Українського щита (УЩ) [напр. 2, 4, 11, 12]. Дана робота є спробою заповнити цю прогалину в мінералогії лужних і карбонатних порід Приазов'я. Зазначимо, що в ній ми не ставимо перед собою завдання дослідити природу смуг поглинання в спектрах біотиту, оскільки цьому питанню вже було посвячено чималу кількість робіт [напр. див. огляд 21]. **Наша мета** — виявити спільні та відмінні риси оптичних спектрів біотитів із різних порід чернігівського карбонатитового комплексу і спробувати, по можливості, пояснити причину їх виникнення.

Зразки і параметри експерименту. Поляризовані оптичні спектри поглинання слюд із порід чернігівського карбонатитового комплексу були вивчені в петрографічних шліфах, частина з яких, що представляє породи різного типу, була детально описана в монографії [1]. Інша частина була виготовлена нами із порід, відібраних із кернів двох свердловин — № 968 і 741*. Окремі зерна біотиту в розрізах, за візуальною оцінкою перпендикулярних до базальної площини (001), а також достатньо великих за розмірами (не менш 0,1 мм в поперечнику), були визначені шляхом перегляду шліфів під мікроскопом у режимі "на просвіт". Остаточою для оптико-спектроскопічних досліджень були вибрані зерна, які відхилялись від бажаної орієнтації (розріз \parallel [001]) не більше ніж на 5° .

Як відомо, спектри поглинання магnezіально-залізистих слюд зумовлені переважно присутністю різновалентних іонів заліза в ок-

та- і тетраедричних позиціях структури і в поляризаціях $E \parallel Ng$ ($\approx a$) і $E \parallel Nm$ (b) є практично однаковими, але суттєво відрізняються від спектрів в $E \parallel Np$ -поляризації ($\approx c$). Це зумовлює надзвичайно сильний плеохроїзм (посуті, дихроїзм) більшості біотитів з прямою схемою абсорбції: $Np \ll Nm \approx Ng$. Подібна ситуація має місце і в слюдах з оберненою схемою абсорбції, де також $E \parallel Ng \approx E \parallel Nm$, але схема абсорбції вже має обернений вигляд — $Np \gg Nm \approx Ng$. Оскільки в обох випадках $E \parallel Ng \approx E \parallel Nm$ або $E \parallel a \approx E \parallel b$, оптичні спектри поглинання таких слюд зазвичай вимірюють лише в двох поляризаціях, $E \perp c$ і $E \parallel c$. Поляризовані спектри поглинання біотитів чернігівського карбонатитового комплексу вимірювали за звичайних умов (за кімнатних значень температури і тиску) саме в таких орієнтаціях, $E \perp c$ і $E \parallel c$, у діапазоні значень довжини хвиль 350—1800 нм (~ 28570 — 5556 cm^{-1}) за допомогою оригінального однопроменевого мікроспектрофотометра, конструкція якого, так само як і процедура вимірювання спектрів за однопроменевою схемою, детально описані, наприклад у роботі [25]. Для кожного зразка референтний промінь вимірювали в частині шліфа, вільній від матеріалу породи. Ми *a priori* вважаємо, що товщина всіх досліджених петрографічних шліфів є однаковою**, а значить результати вимірювань можна порівнювати безпосередньо, без врахування товщини зразка.

Результати та їх обговорення. Як свідчить аналіз отриманих результатів, поляризовані оптичні спектри біотитів із досліджуваних порід Чернігівського карбонатитового масиву суттєво різняться між собою як за набором характерних смуг поглинання, так і за їх інтенсивністю. Загалом, серед них можна виокремити два найбільш контрастно відмінних типи спектрів.

Біотити зі сьовітів. Спектр першого типу (рис. 1, для прикладу наведений спектр біотиту 103/291 із сьовіту [1], де в чисельнику — номер зразка, а в знаменнику — номер свердловини) є типовим для більшості біотитів з так званою прямою схемою абсорбції $E \perp c \gg \gg E \parallel c$. У петрографічних шліфах забарвлен-

**Товщина петрографічних шліфів контролюється в процесі їх виготовлення за інтерференційним забарвленням зерен породоутворювальних мінералів і є близькою до 30 мкм або 0,03 мм.

* Колекція люб'язно надана С.Є. Шнюковим.

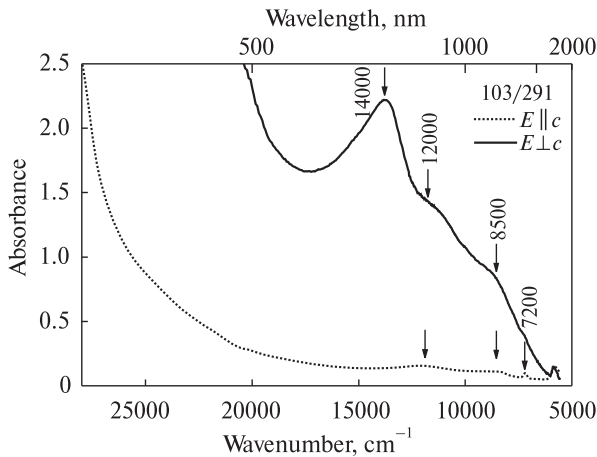


Рис. 1. Поляризований оптичний спектр поглинання біотиту 103/291 із сьовіту. За результатами хімічного аналізу, цей зразок містить (у формульних одиницях (ф. о.)) $1,2 \text{ }^{VI}\text{Fe}^{2+}$ і $0,15 \text{ }^{VI}\text{Fe}^{3+}$

Fig. 1. Polarized optical absorption spectrum of 103/291 biotite from sövite. By wet chemical analysis it contains (in f. u. (formula unit)) $1.2 \text{ }^{VI}\text{Fe}^{2+}$ and $0.15 \text{ }^{VI}\text{Fe}^{3+}$

ня таких біотитів змінюється від сірувато-жовтого за $E \parallel c$ до темно-зеленувато-сірого, інколи майже чорного, в поляризації $E \perp c$. Це пов'язано з тим, що за $E \parallel c$ у спектрі спостерігається лише край короткохвильового поглинання, який відтинає (поглинає) деяку частку випромінювання в ультрафіолетовій (УФ) і короткохвильовій частині видимої області та на який накладені дві відносно слабкі смуги поглинання з максимумами в ближній інфрачервоній (ІЧ) області 12000 і 8500 cm^{-1} . Оскільки під час проходження через зразок білого світла (суміші променів всіх кольорів) поглинаються переважно короткохвильові (фіолетова, синя, частково зелена) компоненти видимого діапазону ($380\text{--}775 \text{ nm}$) без скільки-небудь суттєвого ослаблення довгохвильової частини (жовтого, оранжевого, червоного), то зразок у поляризації $E \parallel c$ набуває сумарного відносно слабого жовтуватого забарвлення.

Зовсім інша ситуація має місце за $E \perp c$. У цьому випадку, як видно із рис. 1, має місце дуже інтенсивний* короткохвильовий край поглинання, що відтинає значну частину ко-

* Значення 1, наприклад, на шкалі ординат (рис. 1) відповідає величині пропускання 10^{-1} або 10 % пропускання від загальної інтенсивності випромінювання даної довжини хвилі, що падає на зразок, а $2\text{--}10^{-2}$ або лише 1 % пропускання світла даної довжини хвилі.

роткохвильового видимого випромінювання. Дві широкі смуги поглинання з максимумами в області ~ 14000 і $\sim 12000 \text{ cm}^{-1}$, накладені на край УФ-поглинання, майже повністю закривають залишок видимого діапазону спектра, формуючи разом з краєм поглинання лише неглибоке "вікно" пропускання з мінімумом близько 580 nm . Це і зумовлює темні зеленувато-сірі, часто, в залежності від сумарної інтенсивності поглинання, майже чорні, інколи зі слабким зеленкуватим відтінком кольори таких біотитів у поляризації $E \perp c$.

Інтенсивний короткохвильовий край поглинання в оптичних спектрах практично всіх мінералів, що містять іони перехідних металів групи заліза, цілком обґрунтовано пов'язують з дозволеними за парністю електронними переходами з переносом заряду ліганд—метал [2]. Максимуми надзвичайно інтенсивних смуг поглинання, зумовлених такими переходами, знаходяться в УФ-області, а в оптичних спектрах у вигляді короткохвильового краю поглинання зазвичай реєструються тільки їхні крила. Через високу молярну інтенсивність, що робить їх практично недоступними для спектроскопічних досліджень навіть у найтонших зразках, такий тип оптичного поглинання в мінералах вивчений досить фрагментарно [26, 8]. Вважається однак, що з іонів перехідних металів найбільший внесок у короткохвильовий край поглинання дають смуги, зумовлені домішкою Fe^{3+} (електронний перехід з переносом заряду $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$).

У цілому, інтенсивність краю короткохвильового поглинання в спектрах вивчених біотитів корелює з вмістом у них заліза. Достатньо суттєвий вплив має і домішка титану. Однак деякі дослідники пов'язують це не з впливом УФ-смуги переносу заряду $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$, а з накладеною на край поглинання широкою $E \perp c$ -поляризованою смугою переносу заряду типу метал—метал, а саме $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$, в області $\sim 21000 \text{ cm}^{-1}$ між іонами титану і заліза, що займають сусідні октаедричні позиції структури триоктаедричних слюд [2]. При цьому вважають, що через високу інтенсивність краю поглинання ця смуга індивідуально в спектрах зазвичай не проявляється, а лише підсилює край поглинання в цій поляризації і, як наслідок, підсилює "пряму" схему абсорбції таких збагачених титаном зразків ($E \perp c \gg E \parallel c$). Зазначимо, що, згідно з результатами хімічних аналізів біотитів із

Чернігівського карбонатитового масиву [1], переважна частина титану входить у тетраедричні позиції структури (разом з іонами Si^{4+} , Al^{3+} і частиною Fe^{3+}) і якщо так, то в більшості своїй бере участь в електронних переходах з переносом заряду типу ліганд—метал, $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{IVTi}^{4+}$. Електронні переходи з переносом заряду $\text{VI}^{2+} \rightarrow \text{IVTi}^{4+}$ є малоймовірними через те, що ці дві структурні позиції не мають спільних ребер, а об'єднані лише спільним атомом кисню [14]. Зауважимо при цьому, що схема входження титану в структуру біотиту все ще є дискусійною. Спочатку була запропонована модель, згідно з якою титан у вигляді Ti^{4+} дійсно заміщує іони Si^{4+} у тетраедрах структури [19], оскільки, як і в [1], хімічний склад деяких збагачених титаном біотитів, де $\Sigma(\text{Si} + \text{Al}) < 4$, цілком відповідає такій схемі ізоморфізму. Пізніше, коли у процесі дослідження хімічного складу слюд фіксували такий $\text{Si}-\text{Al}$ -дефіцит, було запропоновано заповнювати брак у тетраедричних позиціях як іонами Ti^{4+} , так і іонами Fe^{3+} . Вважали, що титан займає тетраедричні позиції лише в тих біотитах, для яких $\Sigma(\text{Si} + \text{Al} + \text{Ti}) < 4$ і яким властива обернена схема абсорбції [16]. Фармер і Бьотчер [17], однак, дійшли висновку, що титан може входити в тетраедри і в біотитах з прямою схемою абсорбції, якщо має місце співвідношення $\Sigma(\text{Si} + \text{Al}) < 4$.

Відносно описаних у цій роботі слюд, які кристалізувалися за лужних умов, було висловлено припущення, що в процесі заповнення тетраедричних позицій титан має перевагу над Fe^{3+} [1] (див. також таблицю). Такий же висновок зроблений і в роботі [6]: у магнезіально-залізистих слюдах із лужних порід і карбонатитів пріоритетність ізоморфних заміщень в тетраедричному шарі виглядає так: $\text{Al}^{3+} > \text{Ti}^{4+} > \text{Fe}^{3+}$. Частково це узгоджується і з експериментальними даними [5]. Варто, втім, зауважити, що зараз переважна більшість дослідників вважає, що титан у вигляді Ti^{4+} входить в октаедричні позиції структури (переважно в $M2$ [23]), а зарядовий баланс підтримується або за рахунок заміщення $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$ у тетраедричному шарі, або через заміщення гідроксилу іоном O^{2-} , або шляхом утворення вакансій в октаедричному шарі структури [16].

Дві широкі смуги поглинання ~ 12000 і $\sim 8500 \text{ см}^{-1}$ в $E \parallel c$ -поляризації зумовлені електронними дозволеними за спіном dd -переходами іонів VI^{2+} , що входять, за даними [15], переважно в октаедричні *цис*-позиції $M2$ структури триоктаедричних слюд. У наближенні октаедричного кристалічного поля це — електронний перехід ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$, а поява двох смуг поглинання зумовлена пониженням локальної симетрії $\text{Fe}^{2+}(M2)\text{O}_4(\text{OH})_2$ -октаедра

Хімічний склад в перерахунку на кристалохімічну формулу деяких вивчених зразків згідно [1]

Chemical composition on conversion to crystal chemistry formula of some studied samples according to [1]

Номер зразка	Мінерал	Порода	Кристалохімічна формула
103/291	Біотит	Сьовіт	$(\text{K}_{0,82}\text{Na}_{0,08}\text{Ca}_{0,06})_{0,95}(\text{Mg}_{1,55}\text{Fe}^{2+}_{1,27}\text{Mn}_{0,01}\text{Fe}^{3+}_{0,15}\text{Ti}_{0,02}\text{Al}_{0,07})_{3,07}[\text{Si}_{2,87}\text{Al}_{1,19}\text{O}_{10}](\text{O}_{0,24}\text{OH}_{1,53}\text{F}_{0,23})_2$
729/298	Флогопіт	Кімберлітовий карбонатит	$(\text{K}_{0,80}\text{Na}_{0,17}\text{Ca}_{0,02})_{0,99}(\text{Mg}_{2,57}\text{Fe}^{2+}_{0,29}\text{Fe}^{3+}_{0,12})_{2,98}[\text{Si}_{2,86}\text{Al}_{1,11}\text{Ti}_{0,03}\text{O}_{10}](\text{OH}_{1,62}\text{F}_{0,38})_2$
1024/969	"	"	$(\text{K}_{0,86}\text{Na}_{0,14}\text{Ca}_{0,01})_{1,01}(\text{Mg}_{2,50}\text{Fe}^{2+}_{0,39}\text{Fe}^{3+}_{0,09})_{2,98}[\text{Si}_{2,91}\text{Al}_{1,11}\text{Ti}_{0,04}\text{O}_{10}](\text{O}_{0,01}\text{OH}_{1,43}\text{F}_{0,56})_2$
1058/270	Тетраферифлогопіт	Альвікіт	$(\text{K}_{0,85}\text{Na}_{0,08}\text{Ca}_{0,01}\text{Ba}_{0,07})_{0,95}(\text{Mg}_{2,55}\text{Fe}^{2+}_{0,52}\text{Fe}^{3+}_{0,07})_{3,08}[\text{Si}_{2,89}\text{Al}_{0,98}\text{Ti}_{0,07}\text{Fe}^{3+}_{0,06}\text{O}_{10}](\text{O}_{0,05}\text{OH}_{1,34}\text{F}_{0,61})_2$
797/299	"	"	$(\text{K}_{0,85}\text{Na}_{0,12})_{0,97}(\text{Mg}_{2,77}\text{Fe}^{2+}_{0,26})_{3,03}[\text{Si}_{2,96}\text{Al}_{0,96}\text{Ti}_{0,05}\text{Fe}^{3+}_{0,05}\text{O}_{10}](\text{O}_{0,05}\text{OH}_{1,56}\text{F}_{0,39})_2$
1003/969	"	"	$(\text{K}_{0,87}\text{Na}_{0,05})_{0,92}(\text{Mg}_{2,91}\text{Fe}^{2+}_{0,12})_{3,03}[\text{Si}_{2,969}\text{Al}_{0,90}\text{Ti}_{0,02}\text{Fe}^{3+}_{0,77}\text{O}_{9,84}\text{OH}_{0,16}](\text{OH}_{1,93}\text{F}_{0,07})_2$
805/299	Флогопіт	"	$(\text{K}_{0,88}\text{Na}_{0,14})_{1,02}(\text{Mg}_{2,60}\text{Fe}^{2+}_{0,33}\text{Fe}^{3+}_{0,02})_{2,95}[\text{Si}_{2,93}\text{Al}_{0,94}\text{Ti}_{0,06}\text{Fe}^{3+}_{0,07}\text{O}_{9,95}\text{OH}_{0,05}](\text{OH}_{1,72}\text{F}_{0,28})_2$
809/299	"	"	$(\text{K}_{0,89}\text{Na}_{0,12}\text{Ca}_{0,20})_{1,03}(\text{Mg}_{2,25}\text{Fe}^{2+}_{0,49}\text{Fe}^{3+}_{0,15}\text{Ti}_{0,03})_{2,92}[\text{Si}_{2,90}\text{Al}_{1,00}\text{Ti}_{0,10}\text{O}_{10}](\text{OH}_{1,72}\text{F}_{0,28})_2$
865/971	"	"	$(\text{K}_{0,89}\text{Na}_{0,13}\text{Ca}_{0,07})_{1,03}(\text{Mg}_{1,99}\text{Fe}^{2+}_{0,83}\text{Fe}^{3+}_{0,77}\text{Ti}_{0,09})_{3,02}[\text{Si}_{2,92}\text{Al}_{1,02}\text{Ti}_{0,06}\text{O}_{10}](\text{O}_{0,35}\text{OH}_{1,25}\text{F}_{0,40})_2$
954/271	Тетраферифлогопіт	Глімерит	$(\text{K}_{0,90}\text{Na}_{0,05}\text{Ca}_{0,02})_{0,97}(\text{Mg}_{2,57}\text{Fe}^{2+}_{0,40}\text{Mn}_{0,01})_{2,98}[\text{Si}_{2,92}\text{Al}_{0,92}\text{Ti}_{0,04}\text{Fe}^{3+}_{0,12}\text{O}_{9,97}\text{OH}_{0,03}](\text{OH}_{1,70}\text{F}_{0,30})_2$
137/290	Флогопіт	Бефорсит	$(\text{K}_{0,93}\text{Na}_{0,06}\text{Ba}_{0,01})_{1,00}(\text{Mg}_{2,60}\text{Fe}^{2+}_{0,31}\text{Mn}_{0,01})_{2,92}[\text{Si}_{2,88}\text{Al}_{1,06}\text{Fe}^{3+}_{0,06}\text{O}_{9,24}\text{OH}_{0,26}](\text{OH}_{1,68}\text{F}_{0,32})_2$
33/571	Тетраферифлогопіт	Фоскорит	$(\text{K}_{0,87}\text{Na}_{0,07}\text{Ca}_{0,01}\text{Ba}_{0,01})_{0,96}(\text{Mg}_{2,60}\text{Fe}^{2+}_{0,46}\text{Mn}_{0,01})_{3,07}[\text{Si}_{2,94}\text{Al}_{0,92}\text{Ti}_{0,07}\text{Fe}^{3+}_{0,13}\text{O}_{10}](\text{OH}_{1,40}\text{F}_{0,60})_2$

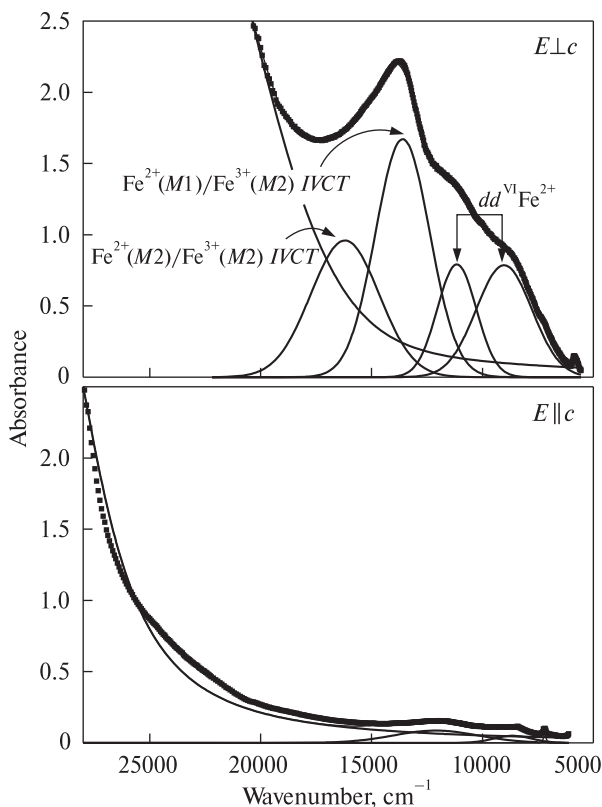


Рис. 2. Результати розкладення поляризованих спектрів біотиту 103/291 на компонентні криві. $dd^6 Fe^{2+}$ — смуги дозволених за спіном електронних переходів у іонах ${}^VI Fe^{2+}$, Fe^{2+}/Fe^{3+} IVCT — смуги електронних переходів з переносом заряду $Fe^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{2+}$ між іонами Fe^{2+} і Fe^{3+} в октаедричному шарі структури

Fig. 2. The results of the curve fitting procedure of polarized spectra of 103/291 biotite to the component curves. $dd^6 Fe^{2+}$ are the bands of the spin-allowed electronic transitions in ${}^VI Fe^{2+}$, Fe^{2+}/Fe^{3+} IVCT are intervalence charge-transfer bands $Fe^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{2+}$ between Fe^{2+} and Fe^{3+} in the octahedral layer of the structure

до C_{2v} і, як результат, розщепленням збудженого електронного рівня 5E_g на два підрівня. Подібна картина, вочевидь, має місце і для дозволених за спіном dd -переходів іонів Fe^{2+} в *транс*-позиції $M1$, однак через центросиметричний характер кристалічного поля $Fe^{2+}(M1)$ смуги поглинання в цьому випадку мають значно нижчу інтенсивність і тому в спектрах слюд практично не проявлені.

Як видно із рис. 1 і, особливо, 2, на якому наведені результати розкладення поляризованих спектрів біотиту 103/291 на компонентні криві, в $E \perp c$ -поляризації зазначені вище дві смуги дозволених за спіном dd -переходів іонів Fe^{2+} за ~ 12000 і ~ 8500 cm^{-1} суттєво підсилені (більше ніж на порядок) так зва-

ною обмінною взаємодією з іонами Fe^{3+} , що входять до сусідніх октаедричних позицій структури [22]. Це, зокрема, зумовлює сильну залежність інтенсивності таких смуг від температури та тиску, на відміну від смуг, зумовлених аналогічними електронними переходами в "ізовольованих" іонах Fe^{2+} [24]. Оскільки в слюді така обмінно-зв'язана взаємодія має місце між іонами Fe^{2+} і Fe^{3+} , що входять в октаедричний шар структури, який лежить в площині (001), означена вище інтенсифікація смуг поглинання має місце лише за умов коливання E — вектора поляризації світла — паралельно базальній площині, тобто в поляризації $E \perp c$ (рис. 1). Вважається, що інтенсивність смуг поглинання такого типу є пропорційною добутку концентрацій $Fe^{2+} \times Fe^{3+}$ [22]. Тому співвідношення інтенсивностей смуг поглинання ~ 12000 і ~ 8500 cm^{-1} в $E \perp c$ - і $E \parallel c$ -поляризаціях, в принципі, може слугувати для спектроскопічної оцінки відносної концентрації іонів Fe^{3+} в октаедричному шарі ($M1$ - і $M2$ -позиціях) структури біотиту.

Іншу природу має широка смуга поглинання в області 14000 cm^{-1} в $E \perp c$ -поляризації. Її появу пояснюють електронними переходами з переносом заряду типу метал—метал, в даному випадку — $Fe^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{2+}$, де перенос заряду (осциляція валентності) знову має місце в октаедричному шарі структури між іонами Fe^{2+} і Fe^{3+} , які займають сусідні позиції $M1$ і $M2$, що з'єднані спільними ребрами $O-O$ [20–22]. Оскільки переходи такого типу дозволені за умови коливання вектора електричного поля випромінювання вздовж зв'язку $Fe^{2+}-Fe^{3+}$, ця смуга поглинання строго поляризована і проявляється лише в поляризації $E \perp c$. Явна асиметрія цієї смуги поглинання в спектрі дослідженого біотиту (рис. 1) найбільш ймовірно пов'язана з тим, що іони Fe^{2+} і Fe^{3+} утворюють два структурно нееквівалентних типи пар $Fe^{2+}-Fe^{3+}$, а значить у спектрах можуть проявлятися принаймні два види електронних переходів з переносом заряду $Fe^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{2+}$, що мають дещо різну енергію й інтенсивність [20, 9]. Останнє узгоджується з результатами розкладання $E \perp c$ -поляризованого спектра на компоненти, де асиметрична смуга переносу заряду розкладається на дві смуги різної ширини з максимумами близько 13570 і 16190 cm^{-1} (рис. 2, а).

Додамо, що вузька $E \parallel c$ -поляризована лінія поглинання з максимумом близько 7200 cm^{-1} , що проявляється в спектрах всіх вивчених зразків біотиту незалежно від їх складу і належності до тієї чи іншої породи, є, вочевидь, першим обертоном фундаментального деформаційного коливання ОН-груп у структурі слюди. А більш широка і практично неполяризована лінія поглинання $\sim 5840 \text{ cm}^{-1}$, інтенсивність якої, навпаки, суттєво змінюється від зразка до зразка, — поглинанням канадського бальзаму, який використовували в процесі виготовлення шліфів.

Біотити зі всіх вивчених зразків, які в роботі [1] були віднесені до сьовітів, мають спектри поглинання, подібні до наведеного на рис. 1, відрізняючись між собою, особливо в $E \perp c$ -поляризації, за інтенсивністю смуг поглинання dd -переходів іонів Fe^{2+} ~ 12000 і $\sim 8500 \text{ cm}^{-1}$, смуги переносу заряду $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ в області $\sim 14000 \text{ cm}^{-1}$ і короткохвильового краю поглинання. У деяких випадках інтенсивність цих спектроскопічних особливостей є настільки високою, що у видимому діапазоні зразок стає повністю непрозорим і під мікроскопом в $E \perp c$ -поляризації має зеленкувато-чорне забарвлення, залишаючись частково прозорим лише в ближній ІЧ-області спектра, де проявляються накладені на інтенсивний край поглинання смуги dd -переходів VIFe^{2+} (порівняно з рис. 1). Таким чином, для біотитів із сьовітів характерною ознакою можна вважати те, що всі їхні оптико-спектроскопічні особливості пов'язані з іонами Fe^{2+} і Fe^{3+} в октаедричних позиціях структури $M1$ і $M2$. Жодних ознак того, що хоча би незначна частка іонів Fe^{3+} входить у тетраедри структури, не встановлено.

Біотити із кімберлітових карбонатитів. Аналогічна ситуація має місце і в спектрах вивчених біотитів із кімберлітових карбонатитів (зр. 729/298 і 1024/969), де подібно біотитам зі сьовітів також проявляються лише смуги поглинання, пов'язані з домішками різновалентних іонів заліза в октаедричному шарі структури. Тобто на основі спектроскопічних даних можна зробити висновок, що подібно до біотитів зі сьовітів, для біотитів із кімберлітових карбонатитів характерним є входження іонів закисного і окисного заліза виключно в октаедричний шар структури, оскільки жодних слідів смуг поглинання іонів IVFe^{3+} в

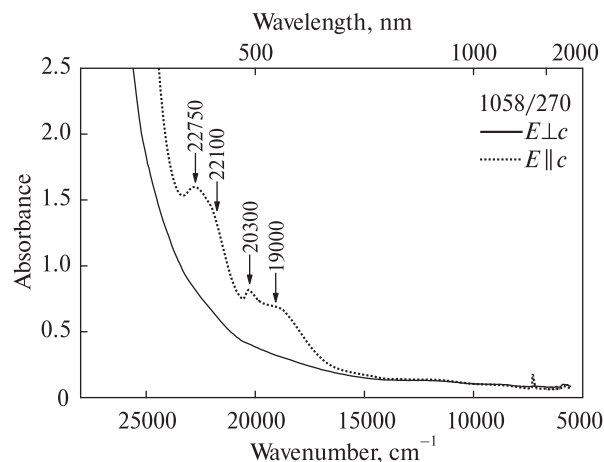


Рис. 3. Поляризований оптичний спектр поглинання тетраферифлогопіту 1058/270 із альвікіту. За результатами хімічного аналізу, цей зразок містить (ф. о.) $0,52 \text{ VI}\text{Fe}^{2+}$, $0,07 \text{ VI}\text{Fe}^{3+}$ і $0,06 \text{ IV}\text{Fe}^{3+}$

Fig. 3. Polarized optical absorption spectrum of 1058/270 tetraferriphlogopite from alvikite. By wet chemical analysis it contains (in f. u.) $0.52 \text{ VI}\text{Fe}^{2+}$, $0.07 \text{ VI}\text{Fe}^{3+}$ and $0.06 \text{ IV}\text{Fe}^{3+}$

$E \parallel c$ -поляризації в їх спектрах не зафіксовано. Крім того, якщо оцінити співвідношення інтенсивностей смуг поглинання 12000 і 8500 cm^{-1} в $E \perp c$ - і $E \parallel c$ -поляризаціях, то здається, що ступінь окиснення іонів Fe^{2+} до Fe^{3+} в октаедричному шарі в біотитах зі сьовітів дещо вища, ніж у біотитах із кімберлітових карбонатитів.

Флогопіти із альвікітів. Зовсім інший тип спектра спостерігається в оранжево-бурому тетраферифлогопіті 1058/270 із альвікіту — кальцитового карбонатиту з олівіном та піроксеном (рис. 3), який ми відносимо до спектра другого типу. В цьому випадку система смуг поглинання в області 19000 — 23000 cm^{-1} , зумовлена забороненими за спіном електронними переходами в іонах Fe^{3+} в тетраедричних позиціях структури біотиту [3, 7, 10], проявляється виключно в поляризації $E \parallel c$, що разом з крутим краєм короткохвильового поглинання (УФ-смуга переносу заряду $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{IV}\text{Fe}^{3+}$), який також має чітку орієнтаційну залежність $E \parallel c \gg E \perp c$, і зумовлює обернену схему абсорбції вивченого зразка: оранжеве забарвлення в $E \perp c$ -поляризації та більш насичене червонувато-буре в поляризації $E \parallel c$. Відповідно до схеми електронних рівнів іонів Fe^{3+} (електронна конфігурація d^5), смуги поглинання зумовлені переходами з основного стану 6A_1 на електронні рівні 4T_1 ($\sim 19000 \text{ cm}^{-1}$), 4T_2 (20300 cm^{-1}) і 4E ,

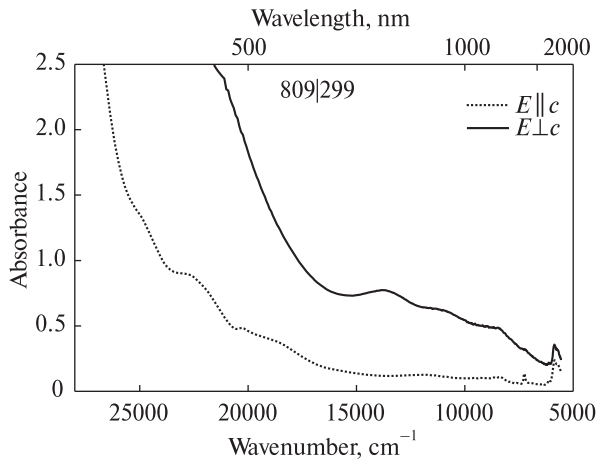


Рис. 4. Поляризований оптичний спектр поглинання біотиту 809/299 із альвікіту

Fig. 4. Polarized optical absorption spectrum of 809/299 biotite from alvikite

4A_1 (22750 і 22100 cm^{-1}) іонів IVFe^{3+} [7]. Ніяких слідів смуги переносу заряду $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \sim 14000 \text{ cm}^{-1}$ (порівняно з рис. 1) в поляризації $E \perp c$ не спостерігається. В обох поляризаціях, як $E \perp c$, так і $E \parallel c$, є лише слабкі сліди смуг поглинання дозволених за спіном dd -переходів іонів Fe^{2+} в області ~ 12000 і $\sim 8500 \text{ cm}^{-1}$. З цього можна зробити висновок, що в даному зразку залізо наявне переважно в окисній формі та займає тетраедричні позиції структури біотиту.

Зазначимо, що для більшості досліджених тетраферифлогопітів із альвікітів (зр. 1058/270, 797/299, 1003/969) характерною ознакою є обернена схема абсорбції, а в їх оптичних спектрах, подібних до наведеного на рис. 3, — присутність лише смуг поглинання іонів IVFe^{3+} в поляризації $E \parallel c$ і характерний дихроїзм крутого краю короткохвильового поглинання $E \parallel c \gg E \perp c$. Лише в зр. 805/299 спектр у поляризації $E \perp c$ в цілому злегка перевищує за інтенсивністю спектр у поляризації $E \parallel c$, однак скільки-небудь помітних спектроскопічних ознак присутності Fe^{2+} і Fe^{3+} в октаедричних позиціях структури при цьому не спостерігається. Можливо, на таку конфігурацію спектра в $E \perp c$ -поляризації в цьому зразку впливає присутність іонів Ti^{4+} . Хоча слід зауважити, що вміст TiO_2 в даному зразку майже такий, як і в 1058/270 (порівняно з рис. 3), 1,19 і 1,17 ваг. % відповідно [1]. Слід також зазначити, що досліджені флогопіти із альвікітів суттєво відрізняються один від одного за інтенсивністю вказаних вище смуг поглинання

IVFe^{3+} і, як наслідок, за інтенсивністю оранжево-червоного забарвлення. Схема абсорбції в таких магнезійних слюдах альвікітів переважно є оберненою, $E \parallel c > E \perp c$, тоді як, згідно з візуальними спостереженнями [1], більш залістисті слюди (805/299, 809/299, 865/971) з цього типу карбонатів характеризуються прямою схемою абсорбції. Останнім властива наявність в оптичних спектрах як достатньо інтенсивного $E \perp c$ -поляризованого короткохвильового краю, а в деяких — і смуг поглинання, зумовлених різновалентними іонами заліза Fe^{2+} і Fe^{3+} в октаедричних позиціях структури (див. вище), що й спричиняє появу в них прямої схеми абсорбції ($E \perp c \gg E \parallel c$), так і сумірних за інтенсивністю $E \parallel c$ -поляризованих смуг поглинання іонів Fe^{3+} в тетраедрах, як це видно на прикладі поляризованого спектра біотиту 809/299 (рис. 4). Зауважимо, що здебільшого слюди зі сьовітів є залістистими (до 58 %) і мають пряму схему абсорбції.

Причини переважного входження Fe^{3+} в тетраедри структури триоктаедричних слюд ще не зовсім зрозумілі. Як сказано вище, деякі дослідники вважають, що основною є брак $\text{Si} + \text{Al}$ для заповнення тетраедричного шару. З іншого боку, іони Fe^{3+} можуть заповнювати деяку частину тетраедричних позицій навіть і за концентрації ($\text{Si} + \text{Al}$), надлишкової для заповнення тетраедрів [23]. Крім того, майже повна відсутність у спектрах деяких флогопітів із альвікітів смуг поглинання, пов'язаних з присутністю іонів Fe^{2+} (рис. 3), свідчить, вочевидь, про істотно окиснювальні умови середовища їх кристалізації. Це припущення узгоджується з підвищенням вмістом магнетиту і, згідно з результатами хімічних аналізів, значною окисненістю заліза саме в тих зразках альвікітів, слюди яких мають обернену схему абсорбції.

Флогопіт із глімериту. Інтенсивні смуги поглинання іонів IVFe^{3+} , характерний дихроїзм короткохвильового краю поглинання $E \parallel c \gg \gg E \perp c$, так само, як і інтенсивне оранжево-червоне забарвлення з оберненою схемою абсорбції, є характерними особливостями і дослідженого тетраферифлогопіту 954/271 із глімериту (рис. 5). Так само, як у флогопітах із альвікітів, у спектрі цього зразка, крім смуг поглинання IVFe^{3+} , як в $E \parallel c$ -, так і в $E \perp c$ -поляризаціях проявляються слабкі смуги ~ 12000 і $\sim 8500 \text{ cm}^{-1}$ дозволених за спіном dd -переходів у іонах Fe^{2+} в октаедричних позиціях

структури. Характерно, що ні суттєвої різниці в інтенсивності цих смуг у різних поляризаціях, $E \perp c$ чи $E \parallel c$, ні смуги переносу заряду $Fe^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{2+}$ за $E \perp c$, які б свідчили про присутність іонів Fe^{3+} в октаедричних позиціях і утворювали б з $VI Fe^{2+}$ пари з переносом заряду метал—метал або обмінно-з'язані пари $VI Fe^{2+} - VI Fe^{3+}$ (див. вище), у даному випадку не спостерігається. Це може свідчити про те, що в таких флогопітах залізо наявне переважно в формі $IV Fe^{3+}$ і лише в невеликій кількості — $VI Fe^{2+}$. Подібні ознаки має і спектр тетраферифлогопіту із фоскориту (зр. 33/571). Можливо, це пов'язано з тим, що ці два типи порід мають споріднене (кумулятивне) походження як члени бекфорситової серії: глімерит (флогопіт-олівіновий бекфорсит) — власне бекфорсит — фоскорит (магнетит-апатитовий бекфорсит) [1]. Цікаво, що подібні за оптичними характеристиками слюди з характерним спектром поглинання $IV Fe^{3+}$ в $E \parallel c$ -поляризації були також описані серед різноманітних за забарвленням і схемами абсорбції флогопітів із карбонатитів Ковдорського масиву (Кольський п-ів, Росія) [7, 13] і карбонатитів провінції Квебек (Канада) [18].

З бекфорситів, які є найпоширенішими карбонатами чернігівського комплексу, був вивчений спектр блідо-забарвленого оранжево-коричневого флогопіту 137/290 (рис. 6). Як видно із рис. 6, цей зразок має найпростіший спектр з усіх досліджуваних. У ньому за винятком слабкоплеохроїчного ($E \perp c > E \parallel c$) краю поглинання видно лише слабкі переважно $E \perp c$ -поляризовані перегиби в області смуг 12000 та 14000 cm^{-1} , що свідчать про можливу присутність $VI Fe^{2+}$, а також накладені на короткохвильовий край слабкі дифузні плечі поглинання в районі 21000 і 25000 cm^{-1} . Останні, можливо, пов'язані з забороненими за спіном електронними dd -переходами в $VI Fe^{2+}$ або $VI Fe^{3+}$, хоча достовірних даних про смуги таких переходів у літературі на сьогодні немає. Тим більш, що важко собі уявити, щоб смуги поглинання, зумовлені забороненими за спіном електронними переходами, були сумірними за інтенсивністю зі смугами дозволених за спіном переходів у іонах $VI Fe^{2+}$. Зазначимо, що в бекфорситах (кальцит-доломітових і доломітових карбонатах з олівіном) флогопіти завжди магnezіальні, проте майже всі вони мають пряму схему абсорбції. Лише в поодиноких зразках цих порід слюди, які ми хіміч-

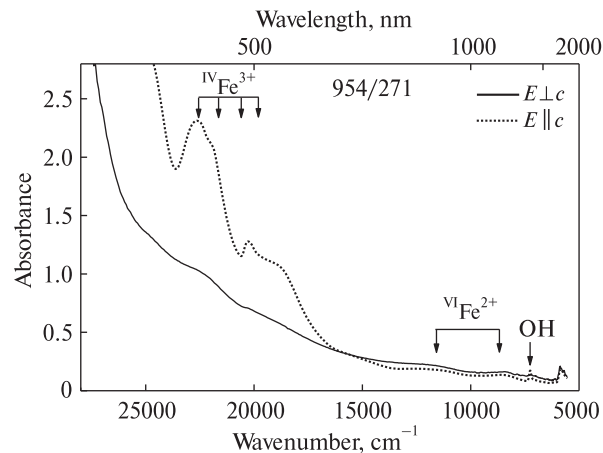


Рис. 5. Поляризований оптичний спектр поглинання тетраферифлогопіту 954/271 із глімериту. За результатами хімічного аналізу, цей зразок містить (ф. о.) 0,40 $VI Fe^{2+}$ і 0,12 $IV Fe^{3+}$

Fig. 5. Polarized optical absorption spectrum of 954/271 tetraferriphlogopite from glimerite. By wet chemical analysis it contains (in f. u.) 0.40 $VI Fe^{2+}$ and 0.12 $IV Fe^{3+}$

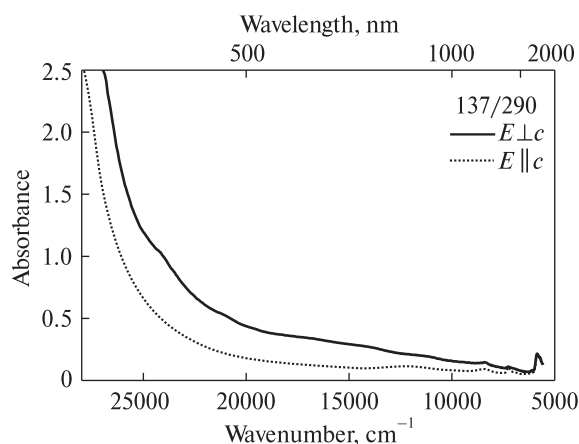


Рис. 6. Оптичний спектр поглинання блідо-забарвленого оранжево-коричневого флогопіту 137/290 з бекфорситу. За результатами хімічного аналізу, цей зразок містить (ф. о.) 0,31 $VI Fe^{2+}$ і 0,06 $IV Fe^{3+}$

Fig. 6. Optical absorption spectrum of pale-colored brown-orange 137/290 phlogopite from beforosite. By wet chemical analysis it contains (in f. u.) 0.31 $VI Fe^{2+}$ and 0.06 $IV Fe^{3+}$

но не аналізували, проявляють обернену схему абсорбції. Причину цього нам поки що з'ясувати не вдалося, хоча, найімовірніше, це теж пов'язано з входженням іонів Fe^{3+} в тетраедричну координацію і появою відповідних смуг поглинання в поляризації $E \parallel c$. Відзначимо, що такі зміни оптичних характеристик (схеми абсорбції) в слюдах із бекфорситів мають місце навіть у тих випадках, коли породи залягають поруч (у межах одного профілю

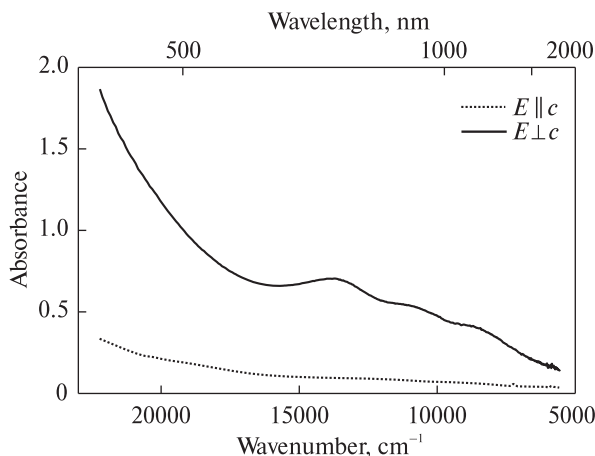


Рис. 7. Типовий поляризований спектр поглинання біотиту із св. № 968 і 741

Fig. 7. Typical polarized optical absorption spectrum of biotite from the boreholes 968 and 741

свердловини) або навіть в одній і тій самій свердловині.

Цікаво порівняти отримані нами спектроскопічні дані з результатами хімічних аналізів для тих зразків, що описані в роботі [1]. Зрозуміло, що мова в даному випадку може йти лише про концентрацію, валентний стан і структурне положення іонів заліза.

В цілому, слід зазначити, що існує певна кореляція між спектроскопічними даними і даними хімічних аналізів. Так, для одного з двох крайніх спектроскопічних типів — біотитів зі сьовітів хімічні аналізи, перераховані на кристалохімічні формули, свідчать, що як іони Fe^{2+} , так і Fe^{3+} входять переважно в "октаедричну" частину формули, як це і впливає із оптичних спектрів (див. вище, а також таблицю). Хоча, якщо спробувати оцінити вміст іонів $VI Fe^{2+}$ за інтенсивністю дозволених за спіном смуг поглинання ~ 12000 і ~ 8500 cm^{-1} в $E \parallel c$ -поляризації, то кореляція з результатами хімічних аналізів практично відсутня. Напевно, це спричинене, перш за все, дуже низькою інтенсивністю цих смуг у спектрах слюд (у петрографічних шліфах), а значить і відносно великою похибкою в оцінці останньої. Крім того, певну роль може відігравати і різниця в товщині вивчених петрографічних шліфів, яку ми не враховували (див. вище). Не виключені і похибки хімічних аналізів, особливо у визначенні Al_2O_3 , Fe_2O_3 і FeO .

Те ж саме для біотитів із кімберлітових карбонатитів: спектроскопічні дані, які свідчать

про те, що домішка заліза в формі Fe^{2+} і Fe^{3+} входить виключно в октаедричні позиції структури, цілком узгоджуються з їхніми кристалохімічними формулами. Те, що короткохвильовий край поглинання, смуги поглинання dd -переходів іонів Fe^{2+} і переносу заряду $Fe^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{2+}$ у зразках із кімберлітових карбонатитів суттєво слабші за інтенсивністю від таких у спектрах досліджених біотитів із сьовітів, загалом узгоджується з результатами хімічного аналізу. Дійсно, якщо в біотитах зі сьовітів сумарний вміст FeO і Fe_2O_3 становить 14–23 мас. %, то в біотитах із кімберлітових карбонатитів він більш ніж вдвічі нижчий: 7–9 мас. % [1].

З другим крайнім спектроскопічним типом — флогопітами з альвікітів — ситуація виглядає дещо складнішою. Так, згідно з результатами хімічних аналізів, основна частка заліза входить в "октаедричну" частину їх кристалохімічних формул переважно у вигляді Fe^{2+} і лише незначна частина — у вигляді Fe^{3+} — в тетраедр, тоді як наші дані свідчать, що у досліджені біотити з альвікітів залізо входить виключно в формі Fe^{3+} в тетраедричні позиції структури. З іншого боку, є зразки (954/271, 33/571 і, особливо, 809/299), у спектрах яких проявляються смуги як $VI Fe^{2+}$, так $IV Fe^{3+}$ і в яких, згідно з результатами хімічних аналізів, наявні іони обох типів, але знову-таки з суттєвою перевагою перших.

Відносно слабке забарвлення і слабкі смуги поглинання дозволених за спіном переходів $VI Fe^{2+}$ у спектрі флогопіту із бейфорситів (137/290) в цілому узгоджується з відносно низьким вмістом в ньому FeO і Fe_2O_3 — 5,18 і 1,03 ваг. % відповідно, що нижче, ніж у всіх інших зразках.

Біотити із ультраосновних порід. Нами також було розглянуто спектри біотитів, відібраних із різних фенітизованих порід Чернігівської зони розломів із двох свердловин — 968 в східному борті зони та 741 в західному. Породи, відкриті св. 968, — це різною мірою дислоковані та розсланцьовані мігматитоподібні плагіогранодіорити (тоналіти), що є рамою для порід чернігівського карбонатитового комплексу. Породи, розкриті св. 741, за зовнішнім виглядом подібні до розсланцьованих, рекристалізованих та інтенсивно фенітизованих піроксенових плагіогранодіоритів або до фенітизованих амфібол-піроксенових та піроксенових плагіокристалосланців.

Біотити в шліфах порід з різної глибини (св. 968 (454—516 м) і св. 741 (243—384 м)) в цілому мають однотипні спектри (рис. 7), які можна впевнено віднести до спектра першого типу (див. вище) і які відрізняються лише за інтенсивністю короткохвильового краю поглинання, смуг дозволених за спіном *dd*-переходів іонів ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ за ~ 12000 і ~ 8500 cm^{-1} і смуги переносу заряду $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ близько 14000 cm^{-1} (див. вище).

Якщо для зразків, взятих з різної глибини, оцінити (шляхом розкладання на компонентні гауссіани (порівняно з рис. 2)) інтенсивність смуг поглинання, зумовлених електронними *dd*-переходами в іонах ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ за ~ 12000 і ~ 8500 cm^{-1} і переносу заряду $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ в поляризації $E \perp c$, то для біотитів зі св. 714 характерні досить незначні коливання цих значень, отже, і вмісту октаедричних іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} . Лише в одному зразку з глибини 306 м в $E \parallel c$ -поляризації на додаток до вище вказаних особливостей з'являється група смуг поглинання, зумовлених домішкою іонів ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$. Однак і край поглинання ($E \perp c > E \parallel c$), і група $E \perp c$ -поляризованих смуг, пов'язаних з іонами Fe^{2+} і Fe^{3+} в октаедричному шарі структури, преважують за інтенсивністю, а сам зразок внаслідок цього зберігає пряму схему абсорбції $E \perp c \gg E \parallel c$. Тобто загалом для біотитів з цієї свердловини має місце досить сталий вміст іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} , який мало змінюється з глибиною. Незначна "аномалія" на глибині 306 м свідчить, скоріш за все, про деякі зміни в окисно-відновних умовах кристалізації в процесі метаморфічного перетворення порід.

Для біотитів зі св. 968 також має місце більш-менш сталий вміст іонів ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ і ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$, однак для зразків із глибини 466 і від 500 до 516 м спостерігається різке збільшення інтенсивності як краю поглинання, так і вище зазначених смуг поглинання, що свідчить про суттєве зростання в них концентрації іонів ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ і ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$.

Висновки. Таким чином, у результаті проведених досліджень можна зробити висновок, що оптичні спектри поглинання біотитів із різноманітних порід Чернігівського карбонатитового масиву суттєво розрізняються між собою за набором та інтенсивністю смуг поглинання, зумовлених присутністю в їхній структурі хромофорних іонів ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$, ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$, ${}^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$ і, можливо, Ti^{4+} . Причому залежно від

типу порід, що їх вміщують, спостерігається певна тенденція в концентрації та розподіленні таких іонів по окта- і тетраедричних позиціях структури біотиту і, відповідно, тип оптичного спектра поглинання і схема абсорбції. Найбільш поширеними є слюди з так званою прямою схемою абсорбції $E \perp Np \gg E \parallel Np$ і оптичними спектрами, в яких переважають $E \perp c$ -поляризовані смуги поглинання, зумовлені іонами заліза в октаедричному шарі структури, ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ і ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$. До них належать біотити зі сьовітів, кімберлітових карбонатитів і порід, що слугують рамою для порід чернігівського карбонатитового комплексу. Для таких зразків характерним є зеленкувато-сіре забарвлення в $E \perp c$ -поляризації і світло-жовте за $E \parallel c$.

У спектрах тетраферифлогопітів із альвікітів, а також глімеритів і бефорситів проявляються $E \parallel c$ -поляризовані смуги, зумовлені електронними переходами в іонах Fe^{3+} в тетраедричних позиціях структури, які в деяких зразках преважують над $E \perp c$ -поляризованими смугами іонів ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ і ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$. Це зумовлює появу так званої оберненої схеми абсорбції $E \parallel c > E \perp c$ і оранжево-червоне забарвлення таких флогопітів.

У спектрах досліджених слюд із бефорситів, які є найбільш поширеними карбонатитами чернігівського комплексу, переважає короткохвильовий край поглинання зі слабкими слідами смуг поглинання октаедричних іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} , що зумовлює відносно бліде бурувато-жовте забарвлення і слабкий плеохроїзм таких зразків.

Автори висловлюють глибоку подяку офіційному рецензенту О.М. Платонову за критичні зауваження і конструктивні пропозиції, які дали змогу значно покращити статтю, а також С.Є. Шнюкову за люб'язно надані деякі зразки слюд.

ЛІТЕРАТУРА

1. Глевасский Е.Б., Кривдик С.Г. Докембрійський карбонатитовий комплекс Приазовья. — Киев : Наук. думка, 1981. — 227 с.
2. Гринченко В.Ф., Хоменко В.М., Зинченко О.В. и др. Эволюция хромофорных центров окраски биотита как индикатор процессов метаморфизма и метасоматоза // Геол. журн. — 1988. — № 4. — С. 48—58.
3. Грум-Гржимайло С.В., Римская-Корсакова О.М. Спектры поглощения флогопита, содержащего трехвалентное железо в четверной координации // Докл. АН СССР. — 1964. — 156, № 4. — С. 847—850.

4. *Ильченко Е.А., Гринченко В.Ф., Хоменко В.М., Зинченко О.В.* Кристаллохимические особенности биотитов северо-западной части Украинского щита по данным ИК- и оптической спектроскопии // *Минерал. журн.* — 1990. — **12**, № 6. — С. 8—18.
5. *Коваленко Н.И., Кашаев А.А., Знаменский Е.Б. и др.* Относительно вхождения титана в слюды (экспериментальные исследования) // *Геохимия.* — 1968. — № 4. — С. 1348—1356.
6. *Павлишин В.И.* Типоморфизм кварца, слюд и полевых шпатов в эндогенных образованиях. — Киев : Наук. думка, 1983. — 232 с.
7. *Павлишин В.И., Платонов А.Н., Польшин Э.В. и др.* Слюды с железом в четверной координации // *Зап. Всесоюз. минерал. об-ва.* — 1978. — Ч. 107, вып. 2. — С. 165—180.
8. *Платонов А. Н.* Природа окраски минералов. — Киев : Наук. думка, 1976. — 264 с.
9. *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.
10. *Римская-Корсакова О.М., Соколова Е.П.* О железисто-магнезиальных слюдах с обратной схемой абсорбции // *Зап. Всесоюз. минерал. об-ва.* — 1964. — Ч. 93, вып. 4. — С. 411—423.
11. *Хоменко В.М., Гринченко В.Ф., Платонов А.Н., Зинченко О.В.* Природа и типоморфное значение окраски биотита (на примере северо-запада Украинского щита) // *Минерал. журн.* — 1988. — **10**, № 4. — С. 23—31.
12. *Хоменко В.М., Платонов А.Н., Щербаков И.Б. и др.* Окраска биотита как показатель фациального режима метаморфизма // *Там же.* — 1989. — **11**, № 5. — С. 36—44.
13. *Хоменко В.М., Платонов А.Н., Краснова Н.И.* Оптические свойства флогопитов Ковдорского массива // *Изв. АН СССР. Сер. геол.* — 1991. — № 12. — С. 94—105.
14. *Burns R.G.* Mineralogical Applications of Crystal Field Theory. — 2nd ed. — Cambridge : Cambr. Univ. Press, 1993. — 551 p.
15. *Dyar M.D.* A review of Mössbauer data on trioctahedral micas : Evidence for tetrahedral Fe³⁺ and cation ordering // *Amer. Miner.* — 1987. — **72**, No 1—2. — P. 102—112.
16. *Dyrek R.F.* Titanium, aluminum and interlayer cation substitutions in biotite from high-grade gneisses, West Greenland // *Ibid.* — 1983. — **68**, No 9—10. — P. 880—899.
17. *Farmer G.L., Boettcher A.L.* Petrologic and crystal-chemical significance of some deep-seated phlogopites // *Ibid.* — 1981. — **66**, No 11—12. — P. 1154—1163.
18. *Hogarth D.D., Brown F.F., Pritchard A.M.* Biabsorption, mossbauer spectra, and chemical investigation of five phlogopite samples from Quebec // *Can. Miner.* — 1970. — **10**. — P. 700—722.
19. *Kunitz W.* Beitrag zur Kenntnis der magmatischen Assoziationen. III. Die Rolle des Titans und Zirkoniums in den Gesteinbildenden Silikaten // *Neus Jahrb. Mineral. Geologie und Paleontologie.* — 1936. — **70**. — P. 385—416.
20. *Loeffler B.M., Burns R.G., Tossell J.A.* Metal-to-metal charge transfer transitions — Interpretation of visible-region spectra of the moon and lunar materials // *Lunar Sci. Conference, 6th (Houston, Tex., March, 17—21, 1975) : Proc. Vol. 3 (A78-46741 21-91).* — New York : Pergamon Press, Inc., 1975. — P. 2663—2676.
21. *Rossmann G.R.* Spectroscopy of micas // *Micas / Ed. S.W. Bailey.* — Mineral. Soc. America, 1984. — P. 145—181. — (Rev. in *Mineralogy*; Vol. 13).
22. *Smith G.* Low temperature optical study of metal-metal charge transfer transitions in various minerals // *Can. Miner.* — 1977. — **15**, No 4. — P. 500—507.
23. *Tajčmanová L., Connolly J.A.D., Cesare B.A.* thermodynamic model for titanium and ferric iron solution in biotite // *J. Metamorphic Geol.* — 2009. — **27**, No 2. — P. 153—165.
24. *Taran M.N., Langer K., Platonov A.N.* Pressure- and temperature-effects on exchange-coupled-pair bands in electronic spectra of some oxygen-based iron-bearing minerals // *Phys. and Chem. Mineral.* — 1996. — **23**, No 4—5. — P. 230—236.
25. *Taran M.N., Ohashi H., Koch-Müller M.* Optical spectroscopic study of synthetic NaScSi₂O₆—CaNiSi₂O₆ pyroxenes at normal and high pressures // *Ibid.* — 2008. — **35**, No 3. — P. 117—127.
26. *Tippins H.H.* Charge-transfers spectra of transition metal ions in corundum // *Phys. Rev. B.* — 1970. — No 1. — P. 126—135.

Надійшла 05.11.2012

М.Н. Таран, С.Г. Кривдик, Н.Г. Павлова

**ОПТИКО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ
ИЗУЧЕНИЕ МАГНЕЗИАЛЬНО-ЖЕЛЕЗИСТЫХ
СЛЮД ИЗ КАРБОНАТИТОВ
И УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОД
ЧЕРНИГОВСКОГО КОМПЛЕКСА
СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО ПРИАЗОВЬЯ**

Анализ поляризованных оптических спектров поглощения природных биотитов преимущественно флогопит-антитового состава из ультраосновных пород и карбонатитов черниговского комплекса в Северо-Западном Приазовье свидетельствует о том, что основным элементом, который участвует в образовании центров окраски (поглощения), — железо, входит в структуру в двух- (Fe²⁺) и трехвалентной (Fe³⁺) формах. При этом Fe²⁺ занимает только октаэдрические, а Fe³⁺ как окта-, так и тетраэдрические структурные позиции. Для биотитов из сецитов и кимберлитовых карбонатитов характерно вхождение Fe²⁺ и Fe³⁺ исключительно в октаэдрические позиции, тогда как для флогопитов из альвикитов и глимеритов вхождение Fe²⁺ и Fe³⁺ в октаэдрические позиции, а значительная часть Fe³⁺ — в тетраэдры. Последнее обстоятельство обуславливает появление в некоторых образцах из таких пород так называемой обратной схемы абсорбции, которая, согласно литературным данным, является характерной особенностью слюд и из других карбонатитовых массивов. Наиболее простые спектры — коротковолновой край поглоще-

ния со слабо выраженными полосами электронных разрешенных по спине dd -переходов ионов $^{VI}Fe^{2+}$ и, возможно, запрещенных по спине переходов в этих же ионах — установлены в бледно-окрашенных оранжево-красных биотитах из наиболее распространенных карбонатитовых пород комплекса — бифорситов. Для биотитов из фенитизированных пород, служащих рамой для пород черниговского карбонатитового комплекса и раскрытых двумя скважинами на восточном и западном борту зоны разломов, характерно преобладающее вхождение Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрические позиции структуры и прямая схема абсорбции $E \perp c \gg E \parallel c$.

M.M. Taran, S.G. Kryvdik, N.G. Pavlova

OPTICAL ABSORPTION SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF MAGNESIUM-IRON MICAS FROM CARBONATITES AND ULTRABASIC ROCKS OF CHERNIGIVKA COMPLEX OF THE NORTH-WEST OF PRE-AZOV REGION

Analysis of optical absorption spectra of natural magnesium-iron micas of predominant phlogopite-annite compositions from ultrabasic rocks and carbonatites of Chernigivka carbonatitic complex in the North-West part of the

Pre-Azov region evidences that the main element which is responsible for the formation of color centers, iron, enters the structure in both di- (Fe^{2+}) and trivalent (Fe^{3+}) form. Fe^{2+} occupies the octahedral sites only, while Fe^{3+} enters both the octahedral and tetrahedral positions. The entering of Fe^{2+} and Fe^{3+} in the octahedral sites is characteristic for the biotites from sivities and kimberlitic carbonatites, whilst in phlogopites from alvikites and glimerites Fe^{2+} and Fe^{3+} enter as the octahedral positions, as a considerable part of Fe^{3+} enters the tetrahedral sites also. This latter circumstance causes appearance of the reverse pleochroism in some biotites from these rocks, that, in accordance with literature data, is characteristic feature of micas from other known carbonatite complexes. The simplest spectra consisting of a high-energy absorption edge with weak bands caused by electronic spin-allowed dd -transitions and, presumably, by spin-forbidden transitions of $^{VI}Fe^{2+}$, which overlap the edge, are found in pale colored red-orange biotites from the most abundant carbonatitic rocks — biferrosites. For biotites from fenitized rocks, which are regarded as a rim for the rocks of Chernigivka carbonatitic complex opened by two boreholes on the eastern and western sides of the fracture zone, entering of Fe^{2+} and Fe^{3+} to the octahedral sites and the ordinary absorption scheme $E \perp c \gg E \parallel c$ are typical.

УДК 549.657 : 553.611.6 : 678.744.842 (477)

Ю.Г. Федоренко¹, А.Н. Розко¹, О.Ч. Туронок², Е.В. Дяченко²

¹ ГУ "Институт геохимии окружающей среды НАН Украины"
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34а
E-mail: al.rozko@gmail.com

² ООО "Скура И"
02099, г. Киев-99, Украина, ул. Бориспольская, 9, корп. 61

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОНТМОРИЛЛОНИТ-ПАЛЫГОРСКИТОВЫХ ГЛИН IV СЛОЯ ЧЕРКАССКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ГЛИНОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

В статье показано, что на основе полиминеральной глины IV слоя Черкасского месторождения могут быть получены глинополимерные нанокompозиты внедрения акриламида в межслоевое пространство кристаллитов монтмориллонита и композиты, в которых частицы палыгорскита и бентонита соединены цепочками сополимера акриловой кислоты, акрилата натрия и акриламида. Для простоты изложения синтезируемые одновременно нанокompозиты и композиты объединены одним термином — (нано)композиты.

Введение. Черкасское месторождение бентонитовых и палыгорскитовых глин расположено в центральной части Украинского щита. Продуктивная площадь месторождения содержит пять слоев разных по составу и свойствам глин.

Наиболее мощный I слой представлен полиминеральной глиной, состоящей из, %: Са, Mg-монтмориллонита — 40, палыгорскита — 20, гидрослюда — 20, кальцита — до 20 и кварца — до 10.

Глина II слоя содержит, %: Са, Mg-монтмориллонит — 98 и кварц — от 2 до 10.

Основной минерал III слоя — палыгорскит (до 97 %), на долю монтмориллонита и кварца приходится не более 10 %.

Полиминеральная глина IV слоя распространена на месторождении в виде отдельных линз и представляет собой генетическую смесь двух минералов — Са, Mg-монтмориллонита и палыгорскита: слоистая структура частиц монтмориллонита образовалась из слоистоленточной структуры палыгорскита [1, 6].

Каждый минерал здесь более высокодисперсный, чем во II и III слоях месторождения (рис. 1, 2). Средняя мощность слоя 1,7 м, общие запасы глины IV слоя — более 120 млн т. Эта глина рекомендована как связующее и катализатор [6], однако в настоящее время отдельно ее практически не добывают.

К характерным особенностям глины IV слоя следует отнести ее неоднородность. Соотношение между монтмориллонитом и палыгорскитом варьирует в широких пределах — от 3:7 до 7:3 в зависимости от места отбора образцов. Количественно содержание каждого минерала определить сложно: наиболее приемлемый в таких случаях количественный рентгеновский фазовый анализ не может быть применен, поскольку образцы в силу указанных выше особенностей не дают сколь угодно приемлемой для анализа дифракционной картины в начальных участках спектра.

Неоднородно в образцах глины и распределение наиболее значимой примеси — оксида марганца, черные включения которого в некоторых образцах могут быть значительными, в то время как другие образцы визуально таких включений не имеют. По результатам

спектрального анализа, наибольшее количество марганца может составлять 4—10 г/кг.

Пятый слой представлен полиминеральной глиной, состоящей из гидрослюды, монтмориллонита, палыгорскита, кварца и кальцита.

Запасы разных глин всего Черкасского месторождения составляют около 21,8 млрд т.

Практическое применение отдельно находят глины II и III слоев или же в смеси III и IV слоев. Их используют при бурении, окомковании железорудных окатышей, для очистки нефтепродуктов, как сорбенты и катализаторы, в пищевой промышленности для очистки вин, масел, жиров и т. д. [2].

Учитывая важность комплексного использования всей продуктивной толщи месторождения и неослабевающий интерес к глинополимерным материалам [3, 7—9], а также то, что синтез глинополимерных (нано)композитов на основе глинистых минералов IV слоя до настоящего времени не проводили и не изучали, особенно актуально ответить на такие вопросы: можно ли из этой неоднородной и уникальной по составу глины получить глинополимерные (нано)композиты, какие способы получения могут быть реализованы, какими свойствами будут обладать полученные глиноматериалы и т. д.

Поэтому **целью данной работы** было установление возможности получения глинополимерных (нано)композитов на основе глинистых минералов IV слоя.

Объекты и методы изучения. Смеси для синтеза глинополимерных (нано)композитов на основе полиминеральной глины IV слоя готовили несколькими способами. Первоначально в воде распускали глину и формировали глинистую суспензию с отношением Ж : Т = 2,4 : 1. Затем в смесь вводили карбонат натрия из расчета 4 % от массы предполагаемого в глине монтмориллонита для получения Na-формы. Смесь выдерживали двое суток при комнатной температуре, а затем для получения нанокомпозита в нее добавляли раствор акриламида (АА). В такой смеси соотношение акриламида к глине IV слоя составляло от 1 : 3,1 до 1 : 3,9. Приготовленная смесь № 1 (С1) была одной из базовых для синтеза нанокомпозитов.

Вторую базовую смесь готовили так. В водную суспензию глины IV слоя после получения Na-формы монтмориллонита добавляли акриловую кислоту (АК), количество которой

составляло 50 % от массы глины IV слоя в суспензии. После перемешивания получали смесь № 2 (С2), которую также использовали для синтеза композитов.

Для приготовления упомянутых выше смесей применяли образцы глины IV слоя, отобранные на месторождении в разное время. При отборе образцы сортировали на светлые и темные. По результатам спектрального анализа они существенно различны (табл. 1). Смеси готовили с использованием как светлых, так и темных образцов глины.

Поли- и сополимеризацию (нано)композитов производили несколькими способами: в каждую С1 вводили сшиватель *N,N'*-метиленабисакриламид (МБАА), компоненты инициации



Рис. 1. Палыгорскит III слоя Черкасского месторождения, ув. 24000 (фото Н.П. Мовчана)

Fig. 1. Palygorskite of Cherkassy deposit, III layer, 24000 (photo N.P. Movchan)

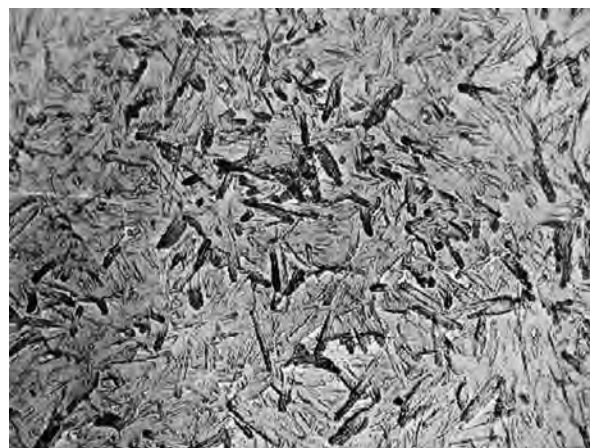


Рис. 2. Генетическая смесь бентонита и палыгорскита IV слоя Черкасского месторождения, ув. 24000 (фото Н.П. Мовчана)

Fig. 2. Genetic bentonite-palygorskite mixture of Cherkassy deposit, IV layer, 24000 (photo N.P. Movchan)

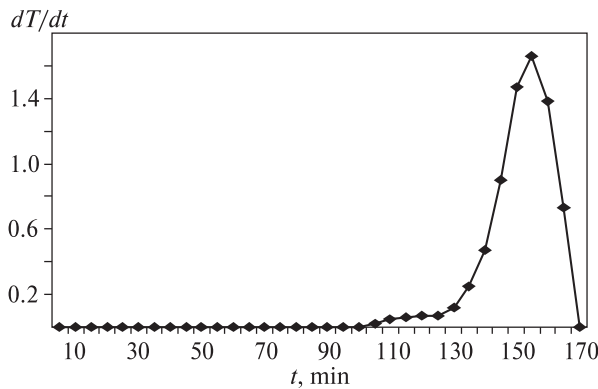


Рис. 3. Зависимость скорости подъема температуры от времени полимеризации обр. А-60 (105 мин — индукционный период)

Fig. 3. Dependence between the rate of temperature rise and the time it takes for polymerization of sample A-60 (105 min — induction period)

рующей смеси — персульфат аммония (ПСА) и аскорбиновую кислоту (АсК). Для термополимеризации в смесь добавляли только МБАА и ПСА.

Кроме того проводили следующие опыты: к С1 добавляли АК, затем МБАА и ПСА в растворе. Для сополимеризации АК и АА смесь помещали в термоизолированную ячейку.

В С2 для синтеза композитов добавляли только МБАА и ПСА. Последующие процедуры были аналогичны процедурам с С1.

Полимеризация глинополимерных (нано)композитов сопровождалась выделением тепла, в результате чего температура образцов повышалась. Температуру с погрешностью $\pm 0,5$ °С измеряли термопарой, помещенной в объем образцов. По зависимости производной температуры от времени определяли начало и конец процесса полимеризации (рис. 3).

Обсуждение результатов. Экспериментально были подобраны оптимальные соотношения между компонентами в образцах. Состав и номера образцов изучаемых (нано)композитов приведены в табл. 2.

Таблица 1. Результаты количественного спектрального анализа

Table 1. The results of quantitative spectral analysis

Разновидность глины	Содержание основных элементов, г/кг							
	Mn	Ti	Zr	Cl	Zn	Va	P	V
Светлая	4	2	0,2	0,2	0,15	0,4	0,8	0,1
Темная	>10	2,5	0,15	0,1	0,06	0,08	0,6	0,3

Образцы (А-114, А-117) после введения иницирующей смеси (свободнорадикальная полимеризация) начинали полимеризоваться спустя 1—2 мин после соединения всех компонентов. Однако существенное влияние на процесс полимеризации оказывали свойства используемых глинистых минералов. Образец А-114 содержал светлую разновидность глины IV слоя, полимеризация происходила полностью. Помещенный в воду после полимеризации образец имел степень набухания $\eta = 54,6$ г/г. Образец А-118, имеющий подобный состав, но синтезированный на основе темной разновидности глин, полимеризовался всего на 24,4 %, причем заполимеризовавшиеся фрагменты в объеме образца были более светлыми, имели размеры 1—3 мм и были распределены во всем объеме. Занимающий по свойствам глины промежуточное положение обр. А-117 без добавки АА полностью заполимеризовался, температура при полимеризации поднялась до 42,5 °С, в воде он имел степень набухания $\eta = 34,3$ г/г.

Смеси для синтеза обр. А-114, А-117, А-118 без добавки (АсК) помещали в сушильный шкаф, скорость подъема температуры составляла ~ 3 град/мин. Тогда при $55 \div 60$ °С они начинали полимеризоваться (термополимеризация) и, как следствие, разогреваться, значительно опережая скорость нагрева шкафа. Наибольшая скорость (до 18 град/мин) отмечена в температурном интервале 70—90 °С. В этом случае полностью заполимеризовались все образцы независимо от состава используемой глины. Степень набухания свежеприготовленных образцов составила, г/г: А-115 — 78,6, А-117 — 68,9, А-118 — 63,2. Заполимеризовавшиеся образцы отличались

Таблица 2. Компонентный состав образцов

Table 2. The component composition of samples

Компонент, %	Номер образца				
	А-43	А-60	А-114	А-117	А-118
Глина	22,62	21,29	19,8	21,84	17,51
АА	6,22	6,16	5,14	—	5,63
АК	6,26	10,93	15,36	11,55	15,36
МБАА	0,12	0,12	0,11	0,13	0,11
ПСА	0,49	0,51	0,48	0,56	0,48
Сода	0,43	0,41	0,40	0,45	0,52
АсК	—	—	0,08	0,09	0,08
Вода	63,85	60,58	58,54	65,38	60,32

крупной пористостью, диаметр пор составлял 0,5–2 мм.

По полученной формуле (1) можно пере- считать степень набухания свежеприготов- ленных (нано)композитов на набухание воз- душнотухлых образцов. В результате получим степень набухания воздушносухого образца $\alpha > 100$ г/г, что позволяет рассматривать воп- росы практического применения этих (нано)- композитов:

$$\alpha = 0,95 \cdot (\eta + \varphi) / (1 - \varphi), \quad (1)$$

где α — степень набухания воздушносухого образца; η — степень набухания свежезаполи- меризованного образца; φ — степень усушки свежезаполимеризованного образца. Для рас- сматриваемых образцов $\varphi = 0,45–0,55$.

Некоторые образцы (А-43, А-114, А-60) без восстановителя (АсК) начинали полимеризо- ваться спустя два–три часа (индукционный период) после соединения всех компонентов, температура образцов возрастала до $50 \div 58$ °С. Во время индукционного периода темпера- тура практически оставалась постоянной (рис. 3).

(Нано)композиты, полученные в результате такой полимеризации, отличались плотнос- тью сшивки, степень их набухания в воде, г/г: А-60 — 28, А-114 — 8,3, А-43 — 4,5.

Индукционный период реакции полимери- зации можно объяснить, если воспользоваться представлениями об активных центрах на поверхности глинистых частиц [4, 5].

Известно, что в опытах по полимеризации акриламида и акриловой кислоты, проведен- ных с добавкой 5 % палыгорскита, ПСА, МБАА и тиосульфата натрия установлено вза- имодействие Si-ОН центров поверхности палыгорскита с полимерами. В результате этого увеличивается водопоглощение [9]. Тем не менее в обычных условиях при наличии толь- ко окислителя активные центры практически не инициировали реакцию полимеризации.

При контакте минеральных частиц с кис- лотами происходит кислотная активация, ко- торая сводится к почти полному удалению обменных катионов, частичному разрушению глинистого минерала, освобождению катио- нов, находящихся в октаэдрических и изо- морфных тетраэдрических позициях, образо- ванию большого числа кислых и сильнокис- лых центров, обусловленных появлением на ионообменных позициях катионов Al^{3+} и H^+ , образованию амфотерного кремнезема, фор-

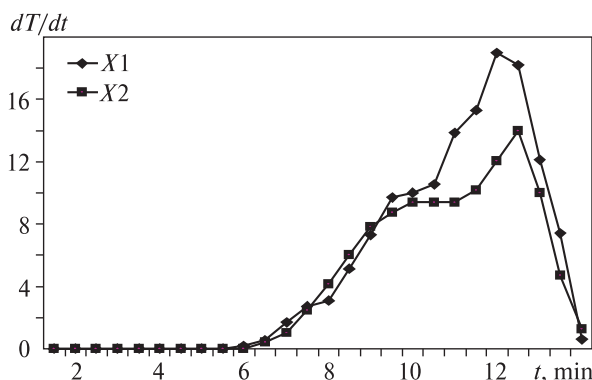


Рис. 4. Скорость подъема температуры при полимеризации (нано)композита с использованием активированного (X1) и природного (X2) палыгорскита

Fig. 4. The rate of temperature rise at polymerization of (nano)composite by activated (X1) and natural (X2) palygorskite

мирующего глобулы из неразрушенного ми- нерала [4, 5].

Взаимодействие акриловой кислоты с по- верхностью глинистых частиц также можно рассматривать как кислотную активацию по- верхности органической кислотой. Хотя такая активация изучена мало, можно полагать, что в качественном смысле она аналогична акти- вации минеральными кислотами.

В опытах, проведенных с участием палы- горскита, активированного акриловой кис- лотой, скорость подъема температуры при поли- меризации была значительно выше, чем при использовании частиц природного палыгор- скита этой же крупности (рис. 4). Последнее подтверждает возможность активации гли- нистых минералов акриловой кислотой.

На начальном этапе активизации наблюда- ется образование неустойчивой Н-формы ми- нералов, которая постепенно превращается в Al-форму благодаря обмену ионов водорода, расположенных на базальных плоскостях гли- нистых частиц, на ионы алюминия и, по- видимому, магния в палыгорските, находящи- еся на гранях кристаллитов [5].

На определенной стадии процесса (конец индукционного периода) концентрация про- тонов, образовавшихся вследствие диссоциа- ции воды в поле ионов алюминия и магния, достигает таких значений, при которых гли- нистые частицы вместе с персульфатом аммо- ния образуют окислительно-восстановитель- ную систему. Она инициирует реакцию по- лимеризации акриловой кислоты (композиты)

или сополимеризацию акриламида и акриловой кислоты (нанокомпозиты).

Следует, однако, заметить, что этот вид полимеризации (нано)композитов подлежит дополнительному изучению, поскольку полимеризация происходит нестабильно, а только при стечении благоприятных факторов (оптимального количества активных центров, определенного соотношения между компонентами, достаточного количества воды и т. д.). Если какие-то факторы отсутствуют или выходят за определенные довольно узкие пределы, то реакция полимеризации с длительным индукционным периодом не происходит. Кроме того, генетический переход палыгорскита в монтмориллонит, по-видимому, сопровождается образованием промежуточной рентгеноаморфной фазы, которая замедляет химические процессы в образцах и подвижность мономеров при формировании полимерных цепочек.

За последние десятилетия разработано несколько разновидностей глинополимеров с улучшенными механическими характеристиками [10]. Одна из них заключается в том, что полимеризацию изопронилакриламида производят с помощью тонких пластинок искусственного гекторита $[Mg_{5,34}Li_{10,66}Si_8O_{20}(OH)_4] \times Na_{0,66}$ и персульфата калия в качестве радикального инициатора. При этом сделано предположение, что полимеризация происходит на поверхности минеральных частиц и приводит к сильной адсорбции на ней изопронилакриламида.

Изучение свойств гидрогелей, полученных при набухании (нано)композитов на основе глин IV слоя показывает, что в данном случае есть основания утверждать, что часть глинистых частиц выполняет роль инициаторов полимеризации и сшивателей полимерных цепочек. Последнее подтверждается при синтезе указанных выше (нано)композитов без сшивателя — *N,N'*-метиленисакриламида. В этом случае получается менее плотный объемно-сшитый глинополимер с уменьшенной степенью набухания в воде.

Выводы. Показано, что из природной смеси высокодисперсных минералов — монтмориллонита и палыгорскита — основных минералов глины IV слоя Черкасского месторождения — можно с помощью акриламида, акриловой кислоты и инициаторов реакции полимеризации получить глинополимерные

(нано)композиты, имеющие степень набухания в воде более 100 г/г.

Глина, имеющая небольшое количество примесей, может стать основой для получения (нано)композитов с помощью метода свободнорадикальной полимеризации. С помощью метода термopolyмеризации могут быть получены (нано)композиты на основе любой разновидности глины.

Предполагается, что началу реакции полимеризации способствуют активные центры, образовавшиеся в процессе химической активации акриловой кислотой поверхности минеральных частиц, которые в процессе полимеризации могут выступать дополнительными сшивателями полимерных цепочек.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев Н.Г., Гончарук В.В. Природные силикаты : строение свойства, реакционная способность. — Киев : Наук. думка, 1992. — 176 с.
2. Гурський Д.С., Єсипчук К.Ю., Калінін В.І. та ін. Неметалічні корисні копалини. — К.-Львів : Центр Європи, 2006. — 552 с. — (Металічні і неметалічні корисні копалини; Т. 2).
3. Евсикова О.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. Синтез, набухание и адсорбционные свойства композитов на основе полиакриламидного геля и бентонита натрия // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. — 2002. — 44, № 5. — С. 802—808.
4. Мдивнишвили О.М. Активные центры глинистых минералов (монтмориллонита и каолинита) : Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — Киев, 1972. — 32 с.
5. Минченко В.В., Нещипоренко С.П., Мищенко С.Ф., и др. Коагуляционно-кристаллизационное структурирование в минеральных дисперсиях // Физико-химическая механика дисперсных структур : Сб. науч. тр. — Киев : Наук. думка, 1983. — С. 67—79.
6. Овчаренко Ф.Д., Кириченко Н.Г., Островская А.Б., Довгий М.Г. Черкасское месторождение бентонитовых и палыгорскитовых глин. — Киев : Наук. думка, 1966. — 126 с.
7. Чавун С.Н., Новокошинова Л.А., Коробко А.П., Бревнов П.Н. Полимер-силикатные нанокомпозиты : физико-химические аспекты синтеза полимеризацией *in situ* // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. — 2008. — II, № 5. — С. 52—57.
8. Jui-Ming, Shir Joe Liou, Ya Wen Chang. Polyacrylamide — clay nanocomposite materials prepared by polymerization with acrylamide as an intercalating agent // J. Appl. Polym. Sci. — 2004. — 91, Is. 6. — P. 3489—3496.
9. Junping Zhang, Aiqin Wang. Study on superabsorbent composites IX : Synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamides / clay composites based on various clays // Reactive and Functional Polymers. — 2007. — No 67. — P. 737—745.

10. *Yoshimi Tanaka, Jain Ping Gong, Yoshihito Osada.* Novel Hydrogels With excellent mechanical performance // *Progr. in Polym. Sci.* — 2005. — **30**, Is. 1. — P. 1—9.

Поступила 24.10.2012

*Ю.Г. Федоренко, А.М. Розко,
О.Ч. Туронок, О.В. Дяченко*

ВИКОРИСТАННЯ МОНТМОРИЛОНІТ-ПАЛІГОРСКИТОВИХ ГЛИН ІV ШАРУ ЧЕРКАСЬКОГО РОДОВИЩА ДЛЯ СИНТЕЗУ ГЛІНОПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

У статті показано, що на основі полімінеральної глини ІV шару Черкаського родовища можуть бути синтезовані глінополімерні (нано)композити вкорінення акриламід у міжшаровий простір кристалітів монтморилоніту та композити, в яких частинки палигорскіту і бентоніту з'єднані ланцюжками сополімерів

акрилової кислоти, акрилату натрію та акриламід. Для спрощення викладу наноккомпозити і композити, що синтезуються одночасно, об'єднані одним терміном — (нано)композити.

*Yu.G. Fedorenko, A.M. Rozko,
O.Ch. Turonok, E.V. Diachenko*

USE OF MONTMORILLONITE-PALYGORSKITE CLAYS OF THE CHERKASSY DEPOSIT, LAYER IV, FOR CLAY-POLYMER NANOCOMPOSITES SYNTHESIS

The article deals with synthesis of polyacrylamide-clay (nano)composites and composites in which palygorskite and bentonite particles are connected by chains of copolymers of acrylic acid, sodium acrylate and acrylamide on the basis of the Cherkassy deposit, IV layer, polymineral clay. To simplify the discussion, the simultaneously synthesized nanocomposites and composites are unified under a single term — (nano)composites.

УДК 550.93(477)

Л.М. Степанюк¹, С.І. Курило¹, О.Б. Бобров¹,
О.М. Пономаренко¹, С.А. Сергєєв²

¹ Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34
E-mail: stepanyuk@igmof.gov.ua

² Центр ізотопних досліджень ВСЕГЕІ ім. А.П. Карпинського
199106, м. Санкт-Петербург, В.О., Росія, Середній пр., 74

УРАН-СВИНЦЕВА РАДІОГЕОХРОНОЛОГІЯ ЗА ЦИРКОНОМ ГРАНІТОЇДІВ КУДАШІВСЬКОГО МАСИВУ (СЕРЕДНЬОПРИДНІПРОВСЬКИЙ МЕГАБЛОК УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА)

Кудашівський масив займає центральну частину однойменного купола. Він знаходиться поблизу Верхівцевської зеленокам'яної структури й обрамлений породами, що її виповнюють з усіх боків, окрім південного заходу. Масив має ізометричну форму і визначається як діапір, накладений на плагіограніти. Гранітоїди Кудашівського масиву належать до демуринського комплексу, вони утворились за рахунок дніпропетровського та саксаганського комплексів і давнього метаморфічного субстрату. Досліджено два головні петротипи гранітоїдів Кудашівського масиву — порфіроподібний гранодіорит і рівномірнозернистий граніт. Вік гранітоїдів визначали за цирконом на іон-іонному мікрозонді "SHRIMP-II". Для циркону із порфіроподібного гранодіориту (пр. КД-1) за верхнім перетином конкордії дискордією отримано значення віку $2906,8 \pm 6,1$ млн рр. Внаслідок вивчення уран-свинцевої ізотопної системи майже для усіх зон росту цирконів із граніту (пр. КД-2) отримано практично конкордантні значення віку, але на відміну від порфіроподібного гранодіориту (пр. КД-1) дати утворюють чотири вікові групи, млн рр.: 3100, 3032—3030, 2910 ± 8 і 2840—2811. Дату 3032—3030 млн рр. отримано для циркону ядер і вона, вірогідно, характеризує вік протоліту. Для циркону другої генерації, що характеризується концентричною ("магматичною") зональністю, за верхнім перетином конкордії дискордією отримано вік $2905,5 \pm 4,2$ млн рр., який, на нашу думку, відображає час формування граніту. Отримана дата узгоджується з датою цирконів із порфіроподібного гранодіориту (пр. КД-1) $2906,8 \pm 6,1$ млн рр. Четверту групу дат отримано для периферійних ділянок кристалів, їх дещо менший вік може бути зумовлений як пізнішим наростанням датованих частин цирконів, так і дифузійними втратами свинцю. Останнє більш імовірно, з огляду на їх значну дискордантність.

Вступ. Гранітоїди Кудашівського масиву належать до демуринського комплексу [3], як і автохтонні двопольовошпатові гранітоїди. Останні, на думку В.І. Орси [4], утворились внаслідок переробки давнього метаморфічного субстрату і плагіогранітоїдів дніпропетровського та саксаганського комплексів головним чином у результаті накладеної порфіробластичної мікроклінізації.

Вважається, що вік Кудашівського масиву, як і демуринського комплексу в цілому, серед-

ньоархейський [6] — 2850 млн рр. Однак до цього часу не виконано радіогеохронологічні визначення часу його формування, що й послужило приводом для наших досліджень.

Власне Кудашівський масив займає центральну частину однойменної купольної структури і складає східну частину Демуринського підняття. Купольна структура має ізометричну форму та обрамлена зеленокам'яними породами конкської серії з півночі, сходу та південного сходу. Це реювінізований діапір, складений утвореннями формації діатектичних плагіогранітоїдів з реліктовими фрагментами тоналітогнейсів та супракрystalних

© Л.М. СТЕПАНЮК, С.І. КУРИЛО, О.Б. БОБРОВ,
О.М. ПОНОМАРЕНКО, С.А. СЕРГЄЄВ, 2013

порід аульської серії. Кудашівські гранітоїди є вторинними по відношенню до цих утворень, про що однозначно свідчать геологічні відомості. Кудашівські гранітоїди молодші й від основних вулканітів сурської світи конкської серії, що підтверджується явищами польовошпатового порфіробластезу в приконтактних ділянках сурських метабазитів [2].

Головну роль у складі Кудашівського масиву відіграють сірі й рожево-сірі рівномірнозернисті граніти та двопольовошпатові біотитові гранодіорити й граніти, порфіроподібний вигляд яких обумовлений ідіоморфними таблитчастими виділеннями польового шпату розміром в середньому 1,5–3,0 см у довжину та 0,5 см — у ширину. Рівномірнозернисті граніти утворились пізніше порфіроподібних, оскільки вони зрізують елементи лінійності в порфіроподібних гранітах (рис. 1). Обмежено розвинені амфібол-біотитові гранодіорити наявні серед біотитових різновидів у вигляді нечітко виражених смуг або виокремлень [2].

Серед порфіроподібних гранітів трапляються тіла біотитових гранітів та гранодіоритів, що за мінералого-геохімічними ознаками дуже близькі до порфіроподібних і, безсумнівно, пов'язані з ними генетично.

Нечисленні включення давніших утворень у Кудашівському масиві представлені окварцьованими й епідотизованими амфіболітами й гранітоїдами, що за складом відповідають тронд'ємітам — тоналітам, зрідка — кварцовим діоритам. За деякими ознаками вони по-



Рис. 1. Січний контакт рівномірнозернистого граніту і порфіробластичного гранодіориту

Fig. 1. Secant equigranular granite contact in relation to the porphyroblastic granodiorite

дібні до утворень формації діатектичних плагіогранітоїдів [4, 5].

Методика ізотопних досліджень. Для визначення віку гранітоїдів Кудашівського масиву локальним уран-свинцевим ізотопним методом нами датовано циркони на іон-іонному мікрозонді "SHRIMP-II" у Центрі ізотопних досліджень ВСЕГЕІ (С.-Петербург, Росія). Підготовка проб та методика датування описані нами раніше [1].

Результати досліджень та їх інтерпретація. Для радіогеохронологічних досліджень було відібрано гранітоїди з Кудашівського кар'єру, розташованого з південно-західного боку поблизу с. Кудашівка. Вони представлені сірим порфіроподібним гранодіоритом (пр. КД-1) і сірим рівномірнозернистим гранітом

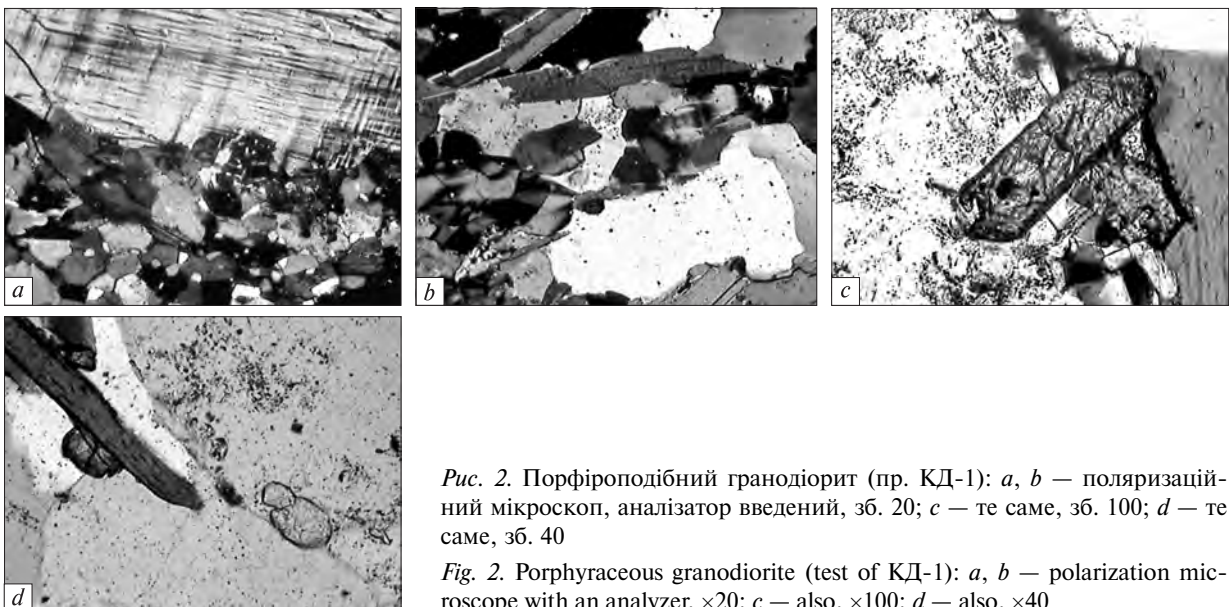


Рис. 2. Порфіроподібний гранодіорит (пр. КД-1): a, b — поляризаційний мікроскоп, аналізатор введений, зб. 20; c — те саме, зб. 100; d — те саме, зб. 40

Fig. 2. Porphyroblastic granodiorite (test of КД-1): a, b — polarization microscope with an analyzer, $\times 20$; c — also, $\times 100$; d — also, $\times 40$

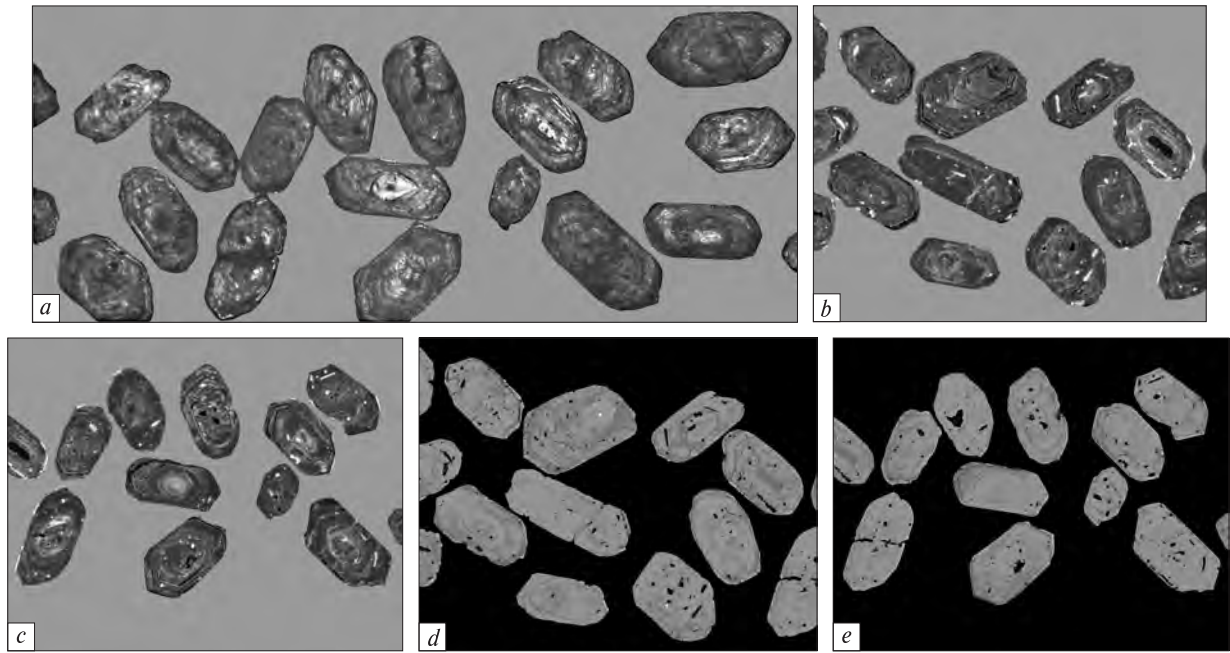


Рис. 3. Кристали циркону із порфіроподібного гранодіориту (пр. КД-1): *a* — поляризаційний мікроскоп, наскрізне світло, ніколи паралельні, зб. 200; *b–e* — растровий електронний мікроскоп; *b, c* — катодолумінесценція; *d, e* — режим BSE

Fig. 3. Zircon crystals from porphyroic granodiorite (test of КД-1): *a* — polarization microscope, transmitted light, parallel nicols, $\times 200$; *b–e* — scanning electron microscope; *b, c* — cathodoluminescence; *d, e* — regime BSE

(пр. КД-2). З цих порід виділено монофракції цирконів.

Гранодіорит порфіроподібний (сфен-, амфіболемісний) (пр. КД-1) характеризується сірим забарвленням, подеколи дещо світлішим чи темнішим (рис. 1). Текстура його планпаралельна, обумовлена однаправленістю лусок біотиту та зерен рогової обманки. Ці ж мінерали зумовлюють й такситову текстуру.

Мінеральний склад породи, %: головні — плагіоклаз (№ 20–22) — 45, гратчастий мікроклін — 15, кварц — 20, біотит — 10; другорядні — рогова обманка — 3, сфен — 2, епідот — 1; акцесорні — ортит, апатит, циркон; вторинні — мусковіт, серицит, хлорит.

Структура породи порфіроподібна з нерівномірнотзернистою дрібно-середньотзернистою основною масою (рис. 2, *a, b*). Порфіроподібні вкраплення представлені таблитчастими зернами мікрокліну, рідше — зернами плагіоклазу розміром 0,8–1,1 см у довжину та 1,6 см — у ширину. Основна маса дрібно-середньотзерниста, з середнім розміром зерен 1,5–2,3 мм, рідше 0,15–0,4. Слабо проявлений вплив катаклазу: встановлено розтріскані зерна кварцу, а також хвилясте та блочне загасання кварцу та польових шпатів. У ділянках найінтенсив-

ніших тектонічних перетворень спостерігається незначна рекристалізація силікатів.

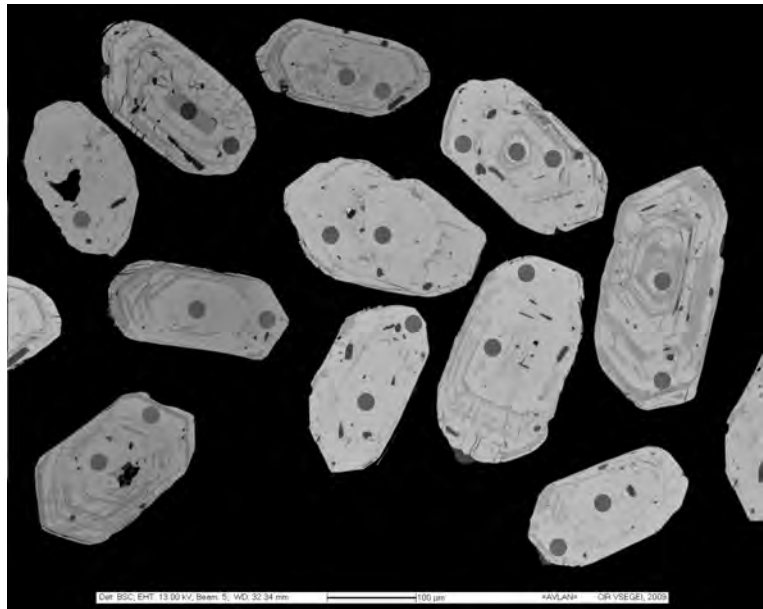
Хімічний склад досліджуваного зразка, %: SiO_2 — 66,34; TiO_2 — 0,88; Al_2O_3 — 13,68; Fe_2O_3 — 1,24; FeO — 4,43; MnO — 0,12; MgO — 2,13; CaO — 3,36; Na_2O — 3,22; K_2O — 3,1; P_2O_5 — 0,16; H_2O^- — 0,15; в. п. п. — 0,01.

Плагіоклаз у вигляді вкрапленників таблитчастої форми з нерівними краями, розміром 8×5 мм, а в основній масі — таблитчастої або неправильної форми розміром $1,8 \times 0,2$ мм. На границі з мікрокліном плагіоклаз інколи мірмекітизований. Вторинні зміни проявлені слабо як серицитизація, незначна деформованість. Мікроклін має досконалу мікроклінову гратку. У вкрапленнях зерна таблитчастої форми з дещо нерівними краями, розміром 1,6 см, а в загальній масі — ксеноморфні розміром 0,5–1,8 мм, з помітними включеннями округлого кварцу. Кварц у основній масі представлений ксеноморфними, тріщинуватими зернами з хвилястим та блочним загасанням розміром 0,5–0,7 мм.

Біотит представлений скупченнями лусок з чітким плеохроїзмом у коричневих і світло-жовтих кольорах, переважно видовженої форми, інколи з дещо розщепленими краями,

Рис. 4. Кристали циркону із порфіроподібного гранодіориту (пр. КД-1) з ділянками локального U-Pb ізотопного датування, виконаного на іон-іонному мікросонді "SHRIMP-II", растровий електронний мікроскоп, режим BSE

Fig. 4. Zircon crystals from porphyreous granodiorite (test of КД-1) with the sections of local U-Pb isotopic dating performed on ion-ion microprobe "SHRIMP-II", scanning electron microscope, regime BSE



розміром $0,7 \times 0,2$ мм, рідше — дрібнішими зернами. Інколи має слабохвилясте згасання. Рогова обманка трав'янисто-зеленого забарвлення з синюватим відтінком поширена у вигляді стовпчастих і ксеноморфних кристалів розміром $0,2-1,2$ мм. Сфен світло-коричневий, наявний у вигляді зернистих мас, часто асоціює з біотитом та роговою обманкою. Епідот має вигляд дрібних світло-жовтих табличок або зернистих мас, приурочених до біотиту та рогової обманки, інколи у включеннях в польових шпатах, а також в обрамленні ортиту. Мусковіт дрібними лусками заміщує мікроклін, рідше плагіоклаз. Наявні також призматичні кристали апатиту. Ортит сильно вторинно змінений, його монофракція не була виділена, отже для ізотопного датування використали циркон.

Циркон утворює переважно світло-коричневі напівпрозорі, зрідка коричневі непрозорі кристали призматичного габітусу зі скляним блиском. Ще рідше виявлено кристали з наростаннями (присипками) сірувато-білого циркону, переважно на головках кристалів та ребрах, інколи такі наростання охоплюють весь кристал. Огранення складне, обумовлене комбінацією граней обох призм та декількох гострих біпірамід. Характерно, що вершинки та ребра переважної більшості кристалів заокруглені, поверхня граней рівна блискуча, блиск скляний. Близько 10 % кристалів мають дрібноямчасту, шагреневу поверхню граней. У шліфах циркони найчастіше присутні в асоціації з біотитом (рис. 2, с, d).

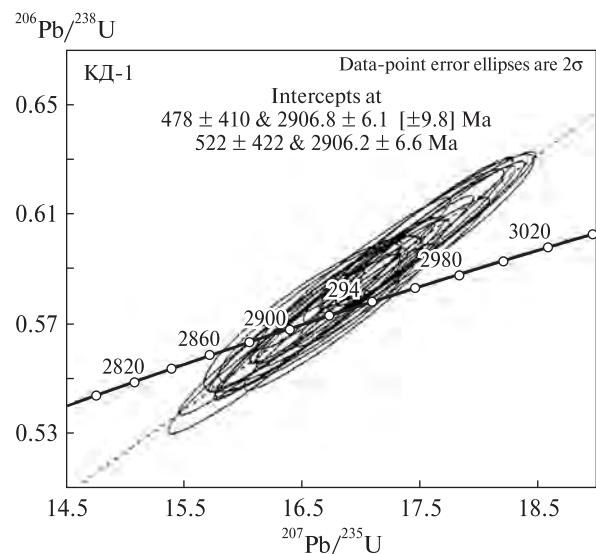


Рис. 5. Уран-свинцева діаграма з конкордією для цирконів із порфіроподібного гранодіориту (пр. КД-1). Вік за верхнім перетином конкордії дискордією, розрахованою за усіма аналізами (табл. 1) — $2906,8 \pm 6,1$ млн рр., середньозважене за співвідношенням $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ становить $2910,7 \pm 4,1$ та $2906,8 \pm 6,1$ млн рр., якщо вибракувати результат КД1_11.2

Fig. 5. U-Pb diagram with concordia for the zircons from porphyreous granodiorite (test of КД-1). Age from the over-head crossing of concordia with discordia calculated for all analyses (Table 1) — 2906.8 ± 6.1 Ma weighted mean for $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ratio — 2910.7 ± 4.1 and 2906.8 ± 6.1 Ma at rejection analysis КД1_11.2

За вивченням зрізів кристалів циркону за допомогою оптичних мікроскопів (рис. 3, а), відмічається значна неоднорідність їх внутрішньої будови, що обумовлено концентричною зональністю окремих кристалів, присут-

ністю ядер, вірогідно, реліктових, і включеннями таблитчастої та овальної форми, розміщеними хаотично або вздовж граней призми.

Дослідження зрізів кристалів на електронному мікроскопі дозволило спостерігати на деяких цирконах доростання на біпірамідах, які мають світліше забарвлення (рис. 3, *b—e*). Кристали цирконів характеризуються концентричною магматичною зональністю, інколи виявлено ядра овальної форми, зрідка ядра є уламками кристалів. Для визначення віку граніту циркони були датовані на іон-іонному мікрозонді "SHRIMP-II".

Результати вивчення уран-свинцевої ізотопної системи в окремих зонах росту кристалів наведені в табл. 1, ділянки аналізу цирконів — на рис. 4, з яких видно, що для усіх зон росту цирконів із гранодіориту (пр. КД-1) отримано практично однакові та конкордантні значення віку. Середньозважене за співвідношенням

$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ становить $2910,7 \pm 4,1$ млн рр. або $2906,8 \pm 6,1$ за верхнім перетином конкордії дискордією, виняток становить результат КД1-11_2. Його ми виключили з подальших розрахунків через значні розбіжності з рештою результатів. Дату КД1-11_2 отримано для центральної ділянки кристала циркону (рис. 4), ця ділянка кристала не могла утворитись пізніше зовнішніх його частин. Тому, враховуючи значну дискордантність аналізу КД1-11_2 та надзвичайно високий вміст урану, радіоактивний розпад якого міг спричинити метаміктизацію, ми припускаємо, що причиною значного омоложення проаналізованої ділянки кристала КД1-11 могли бути дифузійні втрати свинцю.

За перетином конкордії дискордією, розрахованою за всіма аналітичними даними (табл. 1; рис. 5), отримано вік $2906,8 \pm 6,1$ млн рр. Таким чином, зважаючи на величину по-

Таблиця 1. Результати аналізу пр. КД-1, одержані на іон-іонному мікрозонді "SHRIMP-II"

Table 1. Analytics data from the test КД-1 performed on ion-ion Microprobe "SHRIMP-II"

Номер ділянки аналізу	$^{206}\text{Pb}_c$, %	Вміст, ppm			^{232}Th ^{238}U	Ізотопні співвідношення						Вік, млн рр.		Дискордантність, %
		U	Th	$^{206}\text{Pb}^*$		$^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}$	±	$^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$	±	$^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$	±	$^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$	
КД1_1.1	0,00	1147	397	555	0,36	0,20914	0,47	16,24	2	0,563	1,9	2879 ± 45	2898,9 ± 7,6	1
КД1_1.2	0,00	996	300	503	0,31	0,2088	0,5	16,93	2	0,588	1,9	2981 ± 46	2896,5 ± 8,1	-3
КД1_2.1	0,00	1273	645	622	0,52	0,2109	0,54	16,54	1,9	0,569	1,9	2904 ± 43	2912,1 ± 8,8	0
КД1_2.2	0,01	1984	363	992	0,19	0,2099	0,48	16,84	1,9	0,582	1,8	2957 ± 44	2904,9 ± 7,8	-2
КД1_3.1	0,01	1139	290	560	0,26	0,2095	0,54	16,51	2	0,572	1,9	2915 ± 45	2901,3 ± 8,7	0
КД1_3.2	0,02	1123	172	551	0,16	0,2109	0,55	16,6	1,9	0,571	1,9	2912 ± 44	2912,4 ± 8,9	0
КД1_4.1	0,01	1361	282	649	0,21	0,2107	0,55	16,13	1,9	0,555	1,9	2847 ± 43	2910,9 ± 8,9	2
КД1_4.2	0,00	2070	454	1070	0,23	0,2100	0,49	17,45	1,9	0,603	1,9	3041 ± 45	2905,8 ± 7,9	-4
КД1_5.1	0,00	3921	8470	2030	2,23	0,21168	0,47	17,55	1,9	0,601	1,9	3034 ± 45	2918,5 ± 7,6	-4
КД1_5.2	0,01	1052	313	520	0,31	0,2101	0,91	16,65	2,1	0,575	1,9	2928 ± 44	2906 ± 15	-1
КД1_5.3	0,00	2014	535	1000	0,27	0,2109	0,49	16,85	2,7	0,579	2,6	2946 ± 62	2912,8 ± 8	-1
КД1_6.1	0,02	1969	428	996	0,22	0,2127	0,51	17,26	1,9	0,589	1,9	2984 ± 45	2926 ± 8,2	-2
КД1_6.2	0,01	1381	540	689	0,40	0,2113	0,55	16,92	2	0,581	1,9	2952 ± 45	2915,7 ± 8,9	-1
КД1_7.1	0,03	1138	464	560	0,42	0,2131	0,56	16,81	2	0,572	1,9	2917 ± 44	2929,3 ± 9,1	0
КД1_7.2	0,04	2399	663	1200	0,29	0,2106	0,5	16,90	1,9	0,582	1,9	2957 ± 44	2910,2 ± 8,1	-2
КД1_8.1	0,11	203	139	100	0,71	0,2099	1,1	16,59	2,3	0,573	2	2922 ± 47	2905 ± 17	-1
КД1_8.2	0,02	1657	432	861	0,27	0,2115	0,52	17,62	2	0,604	1,9	3047 ± 46	2917,1 ± 8,5	-4
КД1_9.1	0,01	2040	651	1050	0,33	0,2113	0,51	17,46	2	0,599	1,9	3027 ± 46	2915,5 ± 8,3	-4
КД1_9.2	0,03	1348	418	664	0,32	0,2094	0,56	16,54	2	0,573	1,9	2920 ± 44	2900,6 ± 9,1	-1
КД1_10.1	0,04	1181	406	607	0,35	0,2105	0,61	17,35	2	0,598	1,9	3022 ± 46	2909,2 ± 9,8	-4
КД1_11.1	0,05	664	400	344	0,62	0,2113	0,76	17,55	2,1	0,602	2	3039 ± 47	2916 ± 12	-4
КД1_11.2	0,08	9936	4030	1240	0,42	0,1176	2,3	2,353	3,6	0,1451	2,8	873 ± 23	1920 ± 41	120

П р и м і т к а (тут і у табл. 2). Похибка визначення ізотопних співвідношень — 1σ ; Pb_c і Pb^* — звичайний та радіогенний свинець відповідно. Помилка в стандартному калібруванні складає 0,67 %. Поправку на звичайний свинець уведено на вимірний вміст ^{204}Pb .

N o t e (here and in Table 2). Error is 1σ ; Pb_c and Pb^* — indicate the common and radiogenic portions respectively. Error in Standard calibration is 0.67 %. Common Pb corrected using measured ^{204}Pb .

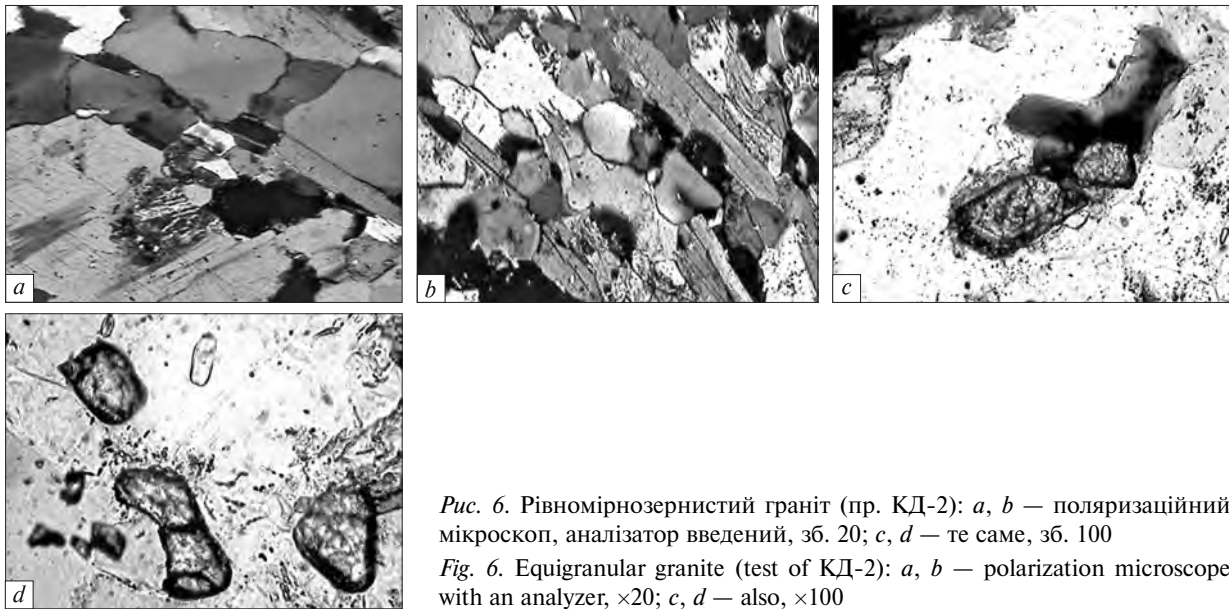


Рис. 6. Рівномірнoзернистий граніт (пр. КД-2): *a, b* — поляризаційний мікроскоп, аналізатор введений, зб. 20; *c, d* — те саме, зб. 100

Fig. 6. Equigranular granite (test of КД-2): *a, b* — polarization microscope with an analyzer, $\times 20$; *c, d* — also, $\times 100$

хибки, отримані цифрові значення віку за усіма розрахунками співпадають і, на нашу думку, відображають час становлення породи.

Граніт амфіболвмісний, епідотизований (пр. КД-2). Порода характеризується сірим забарвленням з досить рівною поверхнею зламу. Текстура породи планпаралельна, гнейсувата, що обумовлено орієнтацією лусок біотиту і витягнутістю зерен кварцу та польових шпатів у тому ж напрямі, що й слюди. Структура рів-

номірно-, дрібно-середньозерниста з середнім розміром зерен 0,3–0,7 мм, рідше 1–1,6. Зрідка виявлено окремі таблички мікрокліну розміром до 6 мм (рис. 6, *a*). За ідіоморфізмом зерен структура гранітна, є елементи grano-, рідше лепідогранобластової структур (рис. 6, *a, b*).

Мінеральний склад, %: головні — плагіоклаз (№ 23) — 54, кварц — 25, мікроклін зі слабозвинutoю мікрокліноювoю ґраткою —

Таблиця 2. Результати аналізу пр. КД-2, одержані на іон-іонному мікрозонді "SHRIMP-II"

Table 2. Analytics data from the test КД-2 performed on ion-ion Microprobe "SHRIMP-II"

Номер ділянки аналізу	$^{206}\text{Pb}^*$ %	Вміст, ppm			^{232}Th ^{238}U	Ізотопні співвідношення						Вік, млн pp.		Дискордантність, %
		U	Th	$^{206}\text{Pb}^*$		$^{207}\text{Pb}^*$ $^{206}\text{Pb}^*$	±	$^{207}\text{Pb}^*$ ^{235}U	±	$^{206}\text{Pb}^*$ ^{238}U	±	$^{206}\text{Pb}^*$ ^{238}U	$^{207}\text{Pb}^*$ $^{206}\text{Pb}^*$	
КД2_1.1	0,00	73	79	35,9	1,13	0,2096	1,2	16,62	2,5	0,575	2,2	2928 ± 51	2903 ± 19	-1
КД2_1.2	0,13	3106	1974	1020	0,66	0,20173	0,48	10,66	2,0	0,3831	1,9	2091 ± 34	2840,5 ± 7,9	36
КД2_2.1	0,75	70	71	34,6	1,05	0,2104	2,1	16,52	3,2	0,569	2,4	2905 ± 57	2909 ± 34	0
КД2_2.2	0,42	822	396	268	0,50	0,1989	0,78	10,35	2,1	0,3773	1,9	2064 ± 34	2818 ± 13	37
КД2_3.1	1,25	214	225	107	1,09	0,2107	1,9	16,58	2,9	0,571	2,2	2911 ± 52	2911 ± 31	0
КД2_3.2	0,03	870	588	401	0,70	0,2112	0,51	15,63	2,0	0,537	1,9	2769 ± 43	2915,1 ± 8,3	5
КД2_4.1	0,00	1632	117	841	0,07	0,2271	0,5	18,79	1,9	0,600	1,9	3030 ± 45	3031,9 ± 8	0
КД2_5.1	0,13	182	180	87,1	1,02	0,2098	1,1	16,09	2,3	0,556	2,0	2851 ± 46	2904 ± 17	2
КД2_5.2	0,05	856	738	380	0,89	0,2094	0,58	14,89	2,	0,5158	1,9	2682 ± 42	2900,6 ± 9,4	8
КД2_6.1	0,20	239	309	114	1,34	0,2092	0,85	16,01	2,1	0,555	1,9	2846 ± 44	2900 ± 14	2
КД2_6.2	0,04	866	681	430	0,81	0,2091	0,53	16,66	1,9	0,578	1,8	2940 ± 43	2898,7 ± 8,6	-1
КД2_7.1	0,10	158	152	70,7	0,99	0,1981	1,1	14,16	2,2	0,518	2,0	2692 ± 43	2811 ± 17	4
КД2_7.2	0,07	1114	813	546	0,75	0,2108	0,52	16,58	1,9	0,570	1,8	2909 ± 43	2911,9 ± 8,5	0
КД2_8.1	0,02	785	309	412	0,41	0,2370	0,54	19,95	1,9	0,611	1,9	3072 ± 45	3100,2 ± 8,6	1
КД2_8.2	0,19	343	214	164	0,64	0,2106	0,79	16,11	2,4	0,555	2,3	2846 ± 52	2910 ± 13	2
КД2_9.1	0,02	285	131	142	0,47	0,2268	0,74	18,14	2,0	0,580	1,9	2949 ± 45	3030 ± 12	3
КД2_10.1	0,17	80	108	38,6	1,39	0,2097	1,4	16,14	2,6	0,558	2,1	2858 ± 49	2904 ± 23	2
КД2_11.1	0,52	531	398	264	0,77	0,2095	0,8	16,56	2,0	0,573	1,9	2922 ± 44	2901 ± 13	-1

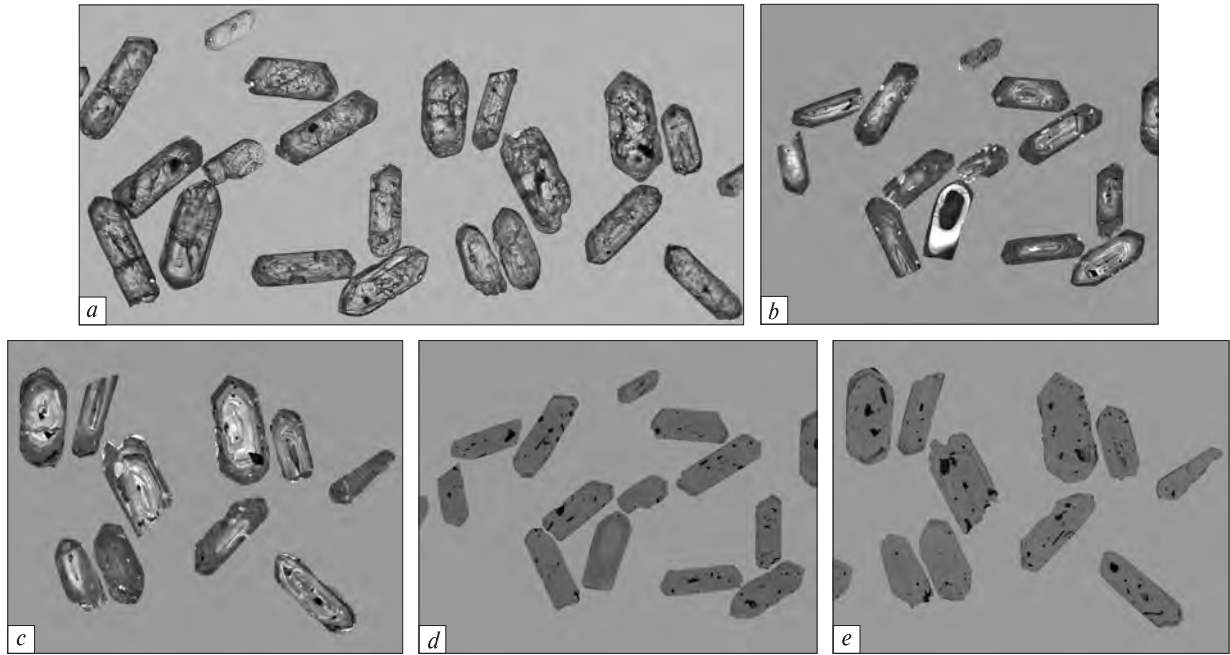


Рис. 7. Кристали циркону із рівномірнотзернистого граніту (пр. КД-2): *a* — поляризаційний мікроскоп, наскрізне світло, ніколи паралельні, зб. 200; *b–e* — растровий електронний мікроскоп; *b, c* — катодолумінесценція; *d, e* — режим BSE

Fig. 7. Zircon crystals from equigranular granite (test of КД-2): *a* — polarization microscope, transmitted light, parallel nicols, $\times 200$; *b–e* — scanning electron microscope; *b, c* — cathodoluminescence; *d, e* — regime BSE

15, біотит — 7; другорядні — епідот — 2, рогова обманка — 1, ортит — 1; акцесорні — сфен, апатит, циркон, кліноцоїзит, пірит; вторинні — хлорит, серицит, мусковіт.

Хімічний склад зразка, %: SiO_2 — 70,48; TiO_2 — 0,034; Al_2O_3 — 13,6; Fe_2O_3 — 0,2; FeO — 3,43; MnO — 0,07; MgO — 1,13; CaO — 2,2; Na_2O — 3,53; K_2O — 4,1; P_2O_5 — 0,06; H_2O^- — 0,16; в. п. п. — 0,01.

Зерна плагіоклазу табличастої, рідше неправильної форми, розміром від 0,3 до 0,7 мм, а деякі зерна до 2. Більшість плагіоклазів без полісинтетичних двійників. Незначні деформації представлені хвилястим згасанням. Зерна на границі з мікрокліном містять мірмекітові та мікропегматитові включення. Вторинні зміни представлені незначною пелітизацією, серицитизацією та розвитком окремих лусок мусковіту. Мікроклін переважно ксеноморфний, розміром 0,3–0,6 мм та близько 1,8. Мікроклінова ґратка погано розвинута й унаслідок слабких деформацій характеризується хвилястим згасанням. Мікроклін слабосерицитизований. Біотит наявний у вигляді видовжених лусок розміром 0,3–1,7 мм. Характеризується чітким плеохроїзмом у коричневих і світло-жовтих тонах, інколи зеленого та

брудно-зеленого відтінків внаслідок незначної хлоритизації. Інколи має слабохвилясте згасання. Сфен виявлений у зернистих масах, приурочених до біотиту. Рогова обманка має вигляд дрібних стовпчастих, рідше — ксеноморфних, кристалів трав'янисто-зеленого забарвлення з синюватим відтінком. Епідот зафіксовано переважно у невеликих зернових масах, часто розвивається по біотиту. Кліноцоїзит — в окремих зернах. Ортит табличастої форми, сильно вторинно змінений, розміром 0,2–0,5 мм. Має характерну епідотову, рідше кліноцоїзову облямівку.

Циркони у шліфах найчастіше включені в біотит, а також присутні на границі зерен кварцу. Кристали переважно коричнюваторожеві, блідо-коричневі видовжено-призматичні (K_v — від 2 до 5, зрідка більше), інколи фіксуються коричневі зазвичай призматичні (K_v — 1,5–2,0) кристали. Огранення кристалів здебільшого гіацинтового типу, обумовлене комбінацією граней призми та в основному однієї тупої біпіраміди, зрідка виявлені кристали, на вершинках яких є грані гострих біпірамід. Через значну заокругленість вершинок і ребер діагностувати індекси граней без інструментальних досліджень досить важко. В

Рис. 8. Кристали циркону із рівномірнотзернистого граніту (пр. КД-2) з ділянками локального U-Pb ізотопного датування, виконаного на іон-іонному мікрозонді "SHRIMP-II", растровий електронний мікроскоп, режим BSE

Fig. 8. Zircon crystals from equigranular granite (test of КД-2) with the sections of local U-Pb isotopic dating performed on ion-ion microprobe "SHRIMP-II", scanning electron microscope, regime BSE



деяких кристалах відмічено ядра світло-рожевого циркону.

У зрізах кристалів циркону, відмічено три його генерації, які за об'ємом (площею зрізу) співвідносяться в різних кристалах по-різному. Перша генерація — це різномірні ядра. Найбільш поширені серед них азональні, що характеризуються високим двозаломленням, слабо заокругленою призматичною формою та вміщують численні голчасті й овальні прозорі включення. Значно рідше спостерігаються азональні сильно заокруглені призматичні та складні ядра, що в середині вміщують ділянки з низьким двозаломленням (рис. 7, a). Циркон другої генерації характеризується тонкою концентричною зональністю, має помітно нижчі кольори інтерференції, утворює наростання на циркон першої генерації (ядра), зрідка складає весь кристал. Циркон третьої генерації найчастіше утворює наростання на вершинках окремих кристалів, не зональний.

Електронно-мікроскопічні дослідження зрізів (рис. 7, b—e) кристалів циркону підтвердили, що кристали складні, представлені найчастіше трьома, зрідка двома генераціями циркону.

Перша генерація складає внутрішню частину циркону й має ідіоморфну призматичну форму (зрідка овальну) з переважно гострокутними вершинами та незначним розвитком тупих граней. У деяких кристалах ядра мають

обламані вершинки, на які dorостають пізніші генерації циркону. Цій генерації також властива тонка магматична зональність, добре проявлена в катодолюмінесцентних зображеннях (рис. 7, b, c) і невидима в режимі BSE (рис. 7, d, e), а також значна кількість включень. Ксеноморфні включення розташовуються хаотично, а видовжено-призматичні та голчасті найчастіше орієнтовані вздовж граней призми, рідше — біпірамід.

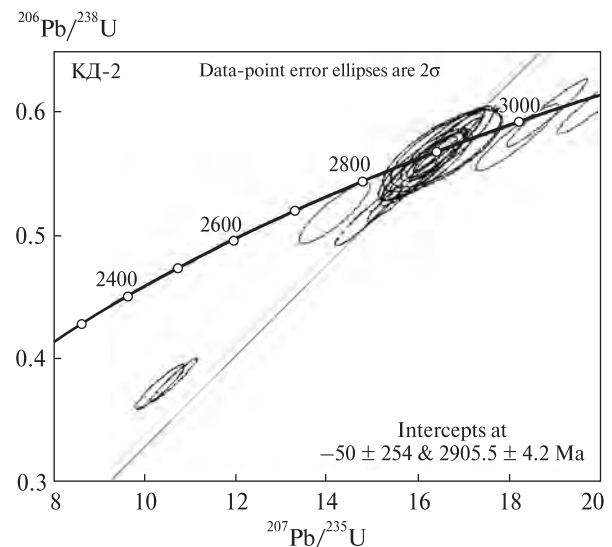


Рис. 9. Уран-свинцева діаграма з конкордією для цирконів із рівномірнотзернистого граніту (пр. КД-2)

Fig. 9. U-Pb diagram with concordia for the zircons from equigranular granite (test of КД-2)

Друга генерація наростає на першу й характеризується призматичною формою з гострими вершинами та магматичною зональністю, яка, на відміну від циркону першої генерації, добре видима в режимі *BSE*, але відсутня в катодолюмінесцентних зображеннях (рис. 7). У цій генерації менше включень, які представлені кристалами ксеноморфної або округлої форми. В деяких кристалах ця генерація виділяється більшою тріщинуватістю.

Третя генерація наявна не у всіх кристалах і представлена тонкими доростаннями на вершинах кристалів, зональність їй не властива (рис. 7).

Описані вище особливості анатомії кристалів дозволяють виділити три генерації цирконів та свідчать про часові перерви кристалоутворення. Тому для визначення віку граніту циркони були датовані на іон-іонному мікронзонді "SHRIMP-II".

Результати вивчення уран-свинцевої ізотопної системи в окремих зонах росту кристалів наведені в табл. 2, ділянки аналізу цирконів — на рис. 8. Як видно з табл. 2 і рис. 8 та 9, за винятком декількох аналізів, майже для усіх зон росту цирконів із граніту (пр. КД-2) отримано конкордантні значення віку. На відміну від порфіроподібного гранодіориту (пр. КД-1) ці дати утворюють чотири вікові групи, млн рр.: 3100 — КД2_8.1; 3032—3030 — КД2_4.1 і КД2_9.1; 2910 ± 8 — КД2_1.1, КД2_2.1, КД2_3.1, КД2_3.2, КД2_5.1, КД2_5.2, КД2_6.1, КД2_6.2, КД2_7.2, КД2_8.2, КД2_10.1 і КД2_11.1 та 2840—2811 — КД2_1.2, КД2_2.2 і КД2_7.1. Слід відзначити, що дати 3032—3030 млн рр. отримано для циркону ядер і вони, вірогідно, характеризують вік протоліту. Цифру 3100 млн рр. отримано для другої генерації циркону, для якої в цьому ж кристалі є визначення 2910 ± 13, що суперечить анатомії кристала. Імовірно, що завищення віку обумовлено дифузиею і перерозподілом свинцю між цирконом першої (ядром) і другої генерації. Для циркону другої генерації, що характеризується концентричною ("магматичною") зональністю за верхнім перетином конкордії дискордією, отримано вік 2905,5 ± 4,2 млн рр. (рис. 9) (середньозважене, за співвідношенням $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ — 2906 ± 3,4 млн рр.). Він, на нашу думку, відображає час формування граніту. Отримана дата добре узгоджується з датою 2910,7 ± 4,1 млн рр. (2906,8 ± 6,1), отриманою для цирконів із порфіроподібного гра-

нодіориту (пр. КД-1) Кудашівського масиву. Нарешті четверту групу дат отримано для периферичних ділянок кристалів, їх дещо менший вік може бути зумовлений пізнішим наростанням датованих частин цирконів або дифузійними втратами свинцю. Останнє більш імовірно, враховуючи їх значну дискордантність. Не має пояснення нижче значення віку, отримане для центральної частини кристала КД2_7 (аналіз КД2_7.1), оскільки за зовнішньою частиною цього кристала (аналіз КД2_7.2) одержано більше значення (див. табл. 2).

Таким чином, виключивши з об'єктів датування давніші ядра, а також ділянки з молодшою кристалізацією (третю генерацію), ми одержали групу значень віку, отриманих за різними розрахунками для другої генерації циркону, які співпадають і відповідають часу формування граніту — 2906 ± 3,4 млн рр.

Висновки. 1. Досліджені гранітоїди Кудашівського масиву містять циркони, кристали яких були сформовані в результаті прояву декількох геологічних процесів, що особливо чітко визначається в рівномірнотзернистому граніті другої фази (пр. КД-2). У цій породі всередині зерен цирконів виділено три генерації, що відповідають певним етапам гранітоутворення, а саме: реліктові ядра, що є залишками субстрату (метаморфічні породи аульської серії та гранітоїди дніпропетровського комплексу) і утворились 3000—3200 млн рр. тому. Циркони другої генерації, які доростають на першу, відповідають віку утворення досліджуваних гранітоїдів другої фази Кудашівського масиву — 2905,5 ± 4,2 млн рр.

2. У межах аналітичної похибки обидві фази гранітоїдів Кудашівського масиву — це співставимі за часом інтрузії. Вік їх становить: для гранітоїдів першої фази інтрузії (порфіроподібні гранодіорити) — 2906,8 ± 6,1 млн рр., для другої (рівномірнотзернисті гранодіорити) — 2905,5 ± 4,2.

Роботу виконано за сприяння ДФФД України в рамках проекту Ф40.6/029.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бобров О.Б., Степанюк Л.М., Скобелев В.М. та ін. Геологія та радіологічний вік тоналітів Сурського масиву (Середнє Придніпров'я) // Зб. наук. пр. УкрДГРІ. — 2008. — № 3. — С. 17—32.

2. *Державна* геологічна карта України, аркуші М-36-XXXVI (Дніпропетровськ). Центральноросійська серія : Поясн. зап. — 1 : 200000. — К. : Держ. ком. природ. ресурсів України, 2007.
3. *Кореляційна* хроностратиграфічна схема раннього докембрію Українського щита (поясн. зап.) / К.Ю. Єсипчук, О.Б. Бобров, Л.М. Степанюк та ін. — К. : УкрДГРІ, 2004. — 30 с.
4. *Орса В.И.* Гранитообразование в докембрии Среднеприднепровской гранит-зеленокаменной области. — Киев : Наук. думка, 1988. — 204 с.
5. *Орса В.И.* Петрологія граніто-гнейсового комплексу Середнього Придніпров'я. — К. : Наук. думка, 1973. — 169 с.
6. *Щербак Н.П., Артеменко Г.В., Лесная И.М., Пономаренко А.Н.* Геохронология раннего докембрия Украинского щита. Архей. — Киев : Наук. думка, 2005. — 243 с.

Надійшла 08.08.2012

*Л.М. Степанюк, С.И. Курило, А.Б. Бобров,
А.Н. Пономаренко, С.А. Сергеев*

УРАН-СВИНЦОВАЯ РАДІОГЕОХРОНОЛОГІЯ ПО ЦИРКОНУ ГРАНИТОЇДІВ КУДАШЕВСЬКОГО МАСИВУ (СРЕДНЕПРИДНЕПРОВСЬКИЙ МЕГАБЛОК УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА)

Кудашевський масив займає центральну частину одного купола. Він знаходиться вблизи Верховцевської зеленокаменної структури і обрамлений слагашими її породами со всіх сторін крім юго-западу. Масив має ізометричну форму і визначається як діапір, наложений на плагіограніти. Гранітоїди Кудашевського масиву віднесені до демуринського комплексу, сформованому за рахунок дніпропетровського і саксаганського комплексів, а також древнього метаморфічного субстрату. Вивчені два головних петротипу гранітоїдів цього масиву — порфіровидний гранодіорит і рівномірнозернистий граніт. Вік гранітоїдів визначали за цирконом на іон-іонній мікрзонді "SHRIMP-II". Для циркона з порфіровидного гранодіорита (пр. КД-1) по верхньому перетині конкордії з дискордією отримано значення віку $2906,8 \pm 6,1$ млн років. За результатами вивчення уран-свинцевої ізотопної системи майже для всіх зон росту цирконів з граніта (пр. КД-2) отримано практично конкордантні значення віку, що відрізняються від порфіровидного гранодіорита (пр. КД-1), дати утворюють чотири вікові групи, млн років: 3100 , $3032-3030$, 2910 ± 8 і $2840-2811$. Дата $3032-3030$ млн років отримана для циркона ядер і вони, ймовірно, характеризують вік протоліта. Для циркона другої генерації з концентричної ("магматичної") зональністю по верхньому перетині конкордії з дискордією по-

лучен вік $2905,5 \pm 4,2$ млн років, який, на нашу думку, відображає час формування граніта. Ця дата добре узгоджується з датою, отриманою для цирконів з порфіровидного гранодіорита (пр. КД-1) $2906,8 \pm 6,1$ млн років. Четверта група дат отримана для периферійних ділянок кристалів, їх вік менший вік може бути обумовлений більш пізнім наростанням датованих частин циркона, так і дифузійними втратами свинцю. Найбільш ймовірно, якщо врахувати їх значущу дискордантність.

*L.M. Stepanyuk, S.I. Kurylo, O.B. Bobrov,
O.M. Ponomarenko, S.A. Sergeev*

URANIUM-LEAD RADIOGEOCHRONOLOGY BY ZIRCON OF GRANITOIDS OF KUDASHIVKA MASSIF (MIDDLE-DNIEPER MEGABLOCK OF THE UKRAINIAN SHIELD)

The Kudashivka massif occupies the central part of the dome of the same-name. It is located near the Verhivtseve greenstone structure and framed by the rocks which compose it on all sides except the southwest. The massif is of isometric form and is defined as diapir imposed on plagiogranite. Granitoids of the Kudashivka massif belong to Demuryne complex which was formed both by Dnepropetrovsk and Saksagan' complexes and rearrangement of ancient metamorphic substrate. We have researched two main granitoids petrotypes from the Kudashivka massif: porphyreous granodiorite and equigranular granite. The age of granitoids was determined on ion-ion microprobe "SHRIMP-II" by zircon crystal. The age of 2906.8 ± 6.1 million years was calculated for zircon from porphyreous granodiorite from the over-head crossing of concordia with discordia. The concordian values of age have been received for almost all zones of zircon growth from granite (КД-2) according to the results of the study of uranium-lead isotope systems. But unlike the porphyreous granodiorite (КД-1) the ages formed four age groups: 3100 million years; 3032—3030, 2910 ± 8 and 2840—2811 million years. The age of 3032—3030 million years has been obtained for the cores of zircon, and they, probably, characterize the age of protolith, crossing of concordia with discordia. The age of 2905.5 ± 4.2 million years, which reflects the formation of granite has been obtained for zircon of the second generation, which is characterized by concentric ("magma") zonation, and by the over-head crossing of concordia with discordia. The obtained date is in good agreement with the date of 2906.8 ± 6.1 million years which was obtained for zircons by porphyreous granodiorite (КД-1). Finally, the fourth group of dates has been obtained for the peripheral areas of the crystals and their slightly lower age is determined both by a later growth of the dated parts of zircon and by diffusion losses of lead, that is more likely, allowing for their significant discordance.

УДК 549:082.2

НАУКОВА СПАДЩИНА ВЕРНАДСЬКОГО В ЕПІСТОЛЯРНОМУ ЖАНРІ *

4. В.І. ВЕРНАДСЬКИЙ ПРО ОРГАНІЗАЦІЮ НАУКИ І ВИДАВНИЧОЇ СПРАВИ

Окрім наукових праць, опублікованих за життя геніального вченого і пізніше, В. Вернадський залишив у спадок нащадкам щоденники, бібліографічні записи, офіційні та приватні листи, в яких він торкається різних наукових проблем. Продовжено публікацію цитат, що стосуються окремих питань геології та геохімії, мінералогії та кристалографії, організації науки тощо, з листів вченого до дружини Наталії Єгорівни, а також відомих геологів — В.В. Докучаєва, Б.Л. Лічкова, О.Є. Ферсмана, Д.П. Григор'єва та ін..

Про організацію науки і наукових досліджень

...Коренное переустройство нашей страны должно опираться на научную мысль — дерзающую, глубокую и свободную, ищущую новых путей. Это одно из самых основных условий успеха. Исходя из этого, основной задачей научной организации вообще и каждого большого института в частности является создание **условий нау́чной мо́щности**: мы должны в своей стране иметь возможность вести всякую научную работу на уровне современного знания [2].

...В переживаемой нами момент попытки коренного переустройства жизни приобретают особое значение те области знаний, которые могут вскрыть неизвестные и негаданные природные явления, открывают новые пути — и, следовательно, и новые приложения науки к жизни [2].

...Характерной чертой научной работы нашего времени является то, что она определяется не логическими рамками наук, а логическими рамками **проблем**. Научная мысль давно уже не считается с рамками наук, и наши научные организации, в сущности, давно уже сломали эти рамки. А в будущем — ближайшем — это будет еще ярче. Научная работа до известной степени — компромиссно — укладывается в рамки наук созданием новых наук [3].

* Продовження. Початок у № 1, 3, 4 за 2012 р. Упорядник Г. Кульчицька.

...Важнее считается не с рамками наук, а с рамками проблем в конструкции институтов [3].

...Надо немедленно же строить и создавать настоящие мощные учреждения, создавать научный центр работы в Москве, который отвечал бы XX в. и потребностям большой государственной работы, у нас идущей. Эти затраты быстро окупятся, ибо создание мощных возможностей для опытно-наблюдательной работы в таком масштабе и в таком комплексе, как это должно иметь место в Академии при наличии ее исключительно мощного персонала, должно отразиться на решении ею всех государственных вопросов, где требуется суждение, заключение по специальным вопросам Академии наук [1].

...Академия наук СССР [должна] явиться высшим учреждением Союза, призванным руководить научной мыслью в нашей стране, с одной стороны, и являться авторитетнейшим консультантом по вопросу науки и ее приложения к народному хозяйству, с другой [1].

...Сейчас Президиум взял на себя непосильную работу и превратился в парламент, что едва ли в пользу Академии. Наука требует больше свободы и личной ответственности руководителей академических организаций. [...] в пределах своей компетенции Отделение говорит от имени всей Академии, не внося свое решение ни в Президиум, ни в Общее Собрание. Необходимо разгрузить Президиум, который фактически состоит из немногих лиц, а большинство его членов де факто не работают [1].

...Академия очень плохо использует ту огромную умственную силу, которая в ней сконцентрирована. Причиной этого является прежде всего конструкция Академии, которая не увеличивает и не координирует научное общение в академической среде [...] Первым условием использования умственной силы является возможно широкое и возможно свободное и глубокое общение между членами Академии наук. Неизбежна, конечно, некоторая специализация, но она не должна доходить до стеснения общения. Мы живем в период быстрого изменения характера специализации в научной работе. Мы все больше специализируемся по проблемам и все больше не считаемся с рамками наук. Между тем Общие собрания Академии, посвященные общим научным вопросам, совсем не собираются. Заседания Отделений назначаются в одни и те же часы, и поэтому академики одного Отделения не могут посещать заседаний другого [...] Повестки одного Отделения не посылаются академикам другого, и мы лишены возможности следить за жизнью всей Академии [13, л. 153].

...Внутри Отделения (Академии наук — *Ред.*) разбиты на группы, причем не секрет, что подавляющее число групп являются мертвыми. [...] Объединение в группы производится не по проблемам, а по наукам, и вследствие этого интерес и глубина обсуждения чрезвычайно страдает. [...] Было бы важно, сохранив группы для учреждений, создать общение членов Академии, без внимания на отделения, по проблемам, которые были бы поставлены отделениями или общими собраниями. Я думаю, что старый порядок заседаний отделений два раза в месяц с максимальной возможностью проявления инициативы членами Академии в постановке проблем и докладов больше отвечает современному темпу науки, чем распределение членов Академии по группам [13, л. 153].

...Реформа укрупнения научного института — создание в 1938 г. Геологического института — из минералогического, геохимического, геологического и петрографического — **была принципиально неудачным решением** того же требования жизни — по возможности, уложиться в рамки наук в современной научной организации. Но это решение было слишком грубо элементарно и создало для научной работы новые глубокие неблагоприятные обстоятельства, сразу сказавшиеся на научной организации. [...] Лично для меня это ясно в данном случае на происшедшем понижении научного уровня минералогической и геохимической работы Геологического института по сравнению с Ломоносовским институтом [...] [3].

...Укрупнение научных институтов неизбежно приводит, благодаря ослаблению центрального руководящего органа, к ухудшению научной работы [3].

...Никакой институт не может с успехом длительно существовать, если он управляется всецело коллективом. Во главе его должна стоять личность — крупный научный работник, мнение и знания которого должны иметь авторитет в науке и который может держать научную работу института на высоком научном уровне, который непрерывно растет. В Академии почти всегда приходится вести работу по новым путям [3].

...Вся деятельность нашего учреждения (Радиового института — *Ред.*) заторможена его чрезвычайно бедною обстановкою. Ведь мы имеем [...] учреждение, которое [...] может существовать только благодаря [...] исключительной преданности — и скажу спокойно — высокому качеству научного персонала. Но такое положение не может безнаказанно продолжаться бесконечно долго. И мне кажется, мы сейчас не можем уже оставаться в нем — без огромного и может быть непоправимого вреда для дела. [...] Высокие качества персонала тратятся во многом даром, ибо он поставлен в условия, в которых производится наименьшее, а не наибольшее использование его знаний, его талантов, его творческой ценности, работоспособности. Я совершенно убежден, что, если бы нам дали те возможности, которые существуют даже в небогатых странах Запада и Америки, [...] то есть настоящую оплату труда и стоящее на уровне современной науки оборудование — страна наша воспользовалась бы высоким уровнем сосредоточения в Институте личностей, не сравнимым с теперешним положением образом [9].

...Происходит, с моей точки зрения, безумная трата самого дорогого достояния народа — его талантов. А между тем, эти таланты никогда не возобновляются непрерывно. И даже, если бы оказалось, что процесс их создания в нашем народе еще длится, всегда одни личности механически не могут быть заменены другими. Надо использовать в данный момент то, что дала сейчас нам жизнь — великий дар прошлых поколений [9].

...Я учитываю при этом тот огромный кризис, который переживает наша страна, и довожу до минимума необходимые требования. Но отложить все их до более благоприятного времени невозможно без того, чтобы не развалилось с таким огромным трудом налаженное дело. Необходимо принимать во внимание, во-первых, то, что более благоприятное время может наступить через много лет, и оно вообще наступит тем скорее, чем интенсивнее будет идти творческая работа нации. Останавливать творческую научную работу народа из-за денежных соображений невозможно уже потому, что без нее не может произойти — наряду с другими причинами — наступление лучших времен и в области экономического возрождения. Как бы ни было тяжело, средства на такие потребности нашей страны

должны быть найдены. [...] Этого требует прямой расчет и государственная предусмотрительность. Сокращения нельзя производить механически и стихийно — их необходимо регулировать, учитывая будущее [5].

...Работа может держаться у нас на достаточно высоком уровне только благодаря талантливости и лишней работе научного персонала, часто работающего в недопустимых санитарных условиях. Мы достигаем больших результатов количеством научных работников и их качеством, но ставим их в условия, не максимальной, минимальной продуктивности. Они работают в санитарно-вредных, иногда совершенно недопустимых условиях — и не могут ставить многих научно важных проблем [3].

...НАУЧНАЯ геологическая (в широком понимании этого слова) работа в Академии сейчас, в сущности, дезорганизована, [...] была и есть **совершенно отрезана** от такой же научной еще большего масштаба и с более конкретными практическими целями, которая связана с геологической картой и геологической разведкой, сосредоточенной сейчас в Комитете по геологии [...]. Такая полная разобщенность, которая иногда корректируется личным участием академического научного персонала в индивидуальном порядке в плановой организации государственной прикладной геологической работы, по моему глубококому убеждению, недопустима. Она ослабляет и ту, и другую организации. Я думаю, что следствием этого явилось то, что огромная часть научных результатов в государственной разведке 1920—1930 гг. у нас пропала для науки (и для государственной разведки), так как образцы за многие годы не сохранены и предварительные научные отчеты не опубликованы. Трудно даже исчислить вред, нанесенный и наносимый такой организацией дела, и для науки, и для государственных интересов. [...] Академия должна озаботиться, чтобы этого при новой организации государственной разведки не происходило. Ибо только она одна может компетентно судить о научной стороне дела [3].

...Современная Академия наук неизбежно должна в своих исканиях чистой научной истины включать в область своего изучения также прикладные науки и прикладные научные проблемы. Было бы величайшей ошибкой ограничивать ее конструкцию только чистым знанием [1].

...Несомненно, и при обсуждении проблематики Академии Ученый совет по геологии должен иметь право голоса и право инициативы [3].

...Так или иначе, надо создать **формы** — независимые от личностей и случайностей — согласования "теоретической" академической и практической государственной работы. [...] ни один академический научный работник не может отойти от

практических заданий, если он будет настоящим образом научно "теоретически" работать. Эта форма может быть дана путем особого *Ученого совета по геологии* при Комитете по геологии или при Академии наук (*со своим особым председателем*), в который бы входили — помимо других членов — все академики — специалисты по геологическим наукам с полным правом голоса и с правом инициативы и главнейшие геологические работники Академии по постановлению ученых советов институтов. Совет должен иметь право подымать ряд вопросов, по которым Комитет по геологии должен в определенный срок высказать свое решение. Необходимо выработать положение Совета по геологии в таком смысле, чтобы он не мешал текущей работе Комитета по геологии. Для меня в связи с этим ясно, что главное значение Совета по геологии будет *в проявлении инициативы*, в возбуждении новых, становящихся на очередь для научно-практических вопросов, проблем научно-государственного значения [3].

...Строя организацию геологической работы в Академии, мы должны [...] учитывать ближайшие будущие течения научной мысли. Чем вернее наш научный прогноз, тем прочнее и правильнее выбранная нами организация научной работы [3].

...создание **ассоциации советских научных работников — ученых, врачей и инженеров**, которая должна собираться каждый год. [...] Я считаю, что ассоциация ученых, врачей и инженеров нашего Союза, эта демократическая база, объединяющая всех ученых от молодых до старых, играющая такую огромную роль в англо-саксонских странах, должна быть у нас восстановлена, что не может вызвать никаких затруднений [4].

...Дальше наши предвидения пока идти не могут, но мы должны быть начеку в организации научной работы и строить институты так, чтобы сейчас же связаться со всякой новой возможностью проникнуть в неизвестное [3].

...Институты КЕПС должны быть построены не по наукам, а по проблемам. В идеале, чем уже и глубже поставлена проблема, тем мощнее научных достижений больше [1].

...Мне кажется, было бы правильным делить Геологический институт по проблемам на **четыре института** — геологический, петрографический, минералогический и геохимический [3].

...отделение Кристаллографического института не может пройти бесследно для научной силы нашей страны, т. к. огромная и научно важная область кристаллографии [кристаллохимия] остается — по тематике Кристаллографического института Академии наук — совсем в нем не представленной. [...] Надо сговориться с Кристаллографическим ин-

ститутом и ввести проблемы **кристаллохимии** в той или иной форме в проблематику Академии. Эта одна из наиболее глубоких и совершенных научных дисциплин — кристаллохимия — по существу, выходит за область геологических наук и принадлежит к области наук **химических** [3].

...Без центра работ по кристаллохимии научная мысль в стране без вреда для дела развиваться не может [3].

...Очевидно, Академия не может временно заниматься всеми проблемами всех этих наук. Надо выбрать большие проблемы, некоторые из которых будут постоянными, а другие будут временные, большей частью многолетние [3].

...Выбор [...] проблем, вносимых в научный план Академией, должен быть обставлен максимально свободно [3].

...Прежде всего, важно выбрать **постоянные проблемы**, которые определяют основную установку научной работы института. Для некоторых институтов они ясны и не вызывают сомнений. Такими являются научная сводка о минералах Союза, петрография Союза, геология Союза, геохимия Союза. Дело, конечно, идет об исследовательской, экспериментальной, критической новой работе, а не о сводках известного уже в литературе. Эта работа должна идти научные поколения, не может никогда прекратиться, т.к. научное знание непрерывно меняется — находится не в статическом, а в подвижном динамическом состоянии. Непрерывно идет здесь вековой опытный и наблюдательный научный пересмотр всего научно добытого [3].

...академическая геологическая работа не должна **сталкиваться с геологической работой Комитета по геологии**. Связь между ними должна осуществляться через **Ученый совет по геологии** [3].

...С образованием новых институтов план работы Геологического института должен быть радикально пересмотрен и очищен от обычной разведки — конкретной работы по полезным ископаемым. Их место в Геологическом комитете [3].

...Работа в области полезных ископаемых геологических институтов Академии наук не должна дублировать работу геологической разведки. Она должна быть сконструирована по существу иначе [3].

...из тематики Геологического института <должна> **отпасть работа целого его отдела — полезных ископаемых** [3].

...Отдельные проблемы могут и должны быть поставлены в тематике Академии, которые будут иметь практическое значение для геологической разведки, как и все геологические работы Академии наук. Но они должны ставиться **не в качестве полезных**

ископаемых, а в качестве большой важности геологических явлений [3].

...в проблематику **Петрографического института** должно быть поставлено исследование **архейских отложений Союза**. [...] основная методика здесь не геологическая, а петрографическая. О значении этих проблем — в данный момент особенно — мне кажется, говорить нечего. Это ясно [3].

...постановка геологической разведки не стояла и не стоит на современном научном уровне, она в значительной мере рассчитана **на случай** и на талантливость персонала — посылки массы, тысяч разведчиков с пестрой научной подготовкой. Эта та же черта структуры, которая характерна и для [всей] нашей научной организации. Несомненно, в первые годы Советской власти это был путь верный и принесший результаты, но длительным он быть не может, в конце концов он стране и науке стоит слишком дорого и скользит по поверхности [3].

...В организации институтов эта работа потребует **постоянных лабораторий и установок**. Значительная часть этих установок в геологическом институте имеется, но они в общем едва ли находятся на уровне современного знания. Отсутствует основное условие: **специальные здания для геологических институтов**. Непригодность зданий для той научной работы, которая в них ведется, является **резкой особенностью нашей научной обстановки** по сравнению с западноевропейской и американской, где **подавляющее большинство научной работы** обставлено в этом отношении удовлетворительно и даже прекрасно [...] [3].

...Мне, может быть, виднее, чем другим, эта сторона постройки научного института — здания как инструмента работы, долженствующего меняться в связи с ходом научного исследования, с новыми открытиями. В этих областях знания, которые быстро растут, нельзя предвидеть задачи и рост проблемы на долгий срок. Поэтому удобнее строить не огромные здания, собирающие вместе отдельные лаборатории, которые рассчитаны на десятки лет, а легкие павильонные постройки для отдельных лабораторий, которые создаются быстро и могут быть при нужде переделаны. [...] Наоборот, очевидно такие здания, как библиотека Академии наук или Музей неизбежно должны быть монументальными большими строениями, рассчитанными на долгие годы [1].

...Нельзя забывать, что здание научного института не есть просто здание — это вместе с тем и **научный инструмент для работы**. В этом отношении оно вполне аналогично зданию завода или фабрики. В этой последней области это теперь понято окончательно. **Пора и в научной работе пойти по тому же пути**. Эффект ее во много раз качественно и количественно увеличится [3].

...Вопрос о **постройке геологических институтов**, отвечающих современным научным требованиям, должен быть реально поставлен в ближайшую очередь [3].

...Вторая проблема связана с созданием у нас возможности быстро и хорошо построить каждый научный прибор самый мощный. В настоящее время научный опыт захватывает такие области знаний, о которых мы не мыслили немного лет назад. Такой центр должен быть создан быстро, и должны быть использованы для этого кадры, которые должны быть сконцентрированы в немногих местах. Я не говорю уже о том, что у нас очень мало — единицы — научных институтов, стоящих в своей научной технике на уровне современной науки. Я убежден, что затраты, которые на это потребуются, вернутся сторицею... [4].

...Я не делаю никакого отличия между членами Академии разного наименования во всем, что здесь до сих пор говорилось, но я считаю чрезвычайно важным быстро пополнить состав Академии, заместив многочисленные вакансии, и дать выход для включения в нее молодых научных сил [13, л. 153].

...Меня очень беспокоит сейчас необходимость усилить возможности минералогии в Академии и в нашей стране. [...] Мне кажется, нужно увеличить число членов-корреспондентов. Что Вы думаете о Пилипенко или Попове? Попов имеет учеников. Сейчас выйдет его минералогия Крыма [...]. Я думаю, все ж таки Сергей Платонович заслуживает быть членом-корреспондентом. [...] Молодежь подымается, но увеличить представительство в Академии — из нее никого не выберешь [13, л. 154].

...Я думаю, [...] что необходимо увеличить число минералогов в Академии. Если Болдырева провести в академики, то Смирнова и Попова следовало бы в члены-корреспонденты. Что Вы думаете о Попове? [...] Ответьте мне непременно по поводу минералогов. Я думаю, что, кроме всего прочего, будет правильно поднять их значение в стране [13, л. 155].

...Во главе (Минералогического института — *Ред.*) должен стоять минералог-химик. Я не вижу другого выхода, как проводить С.П. Попова в академики. Он еще очень бодр и стоит на высоте современного уровня науки [13, л. 164].

...Не знаю, писал ли он (Попов С.П. — *Ред.*) Вам, что он работает над минералогией Украины. Молодец, после пережитого! [13, л. 198].

...Я считаю необходимым отметить в Вашем проекте трагическое положение минералогического отдела (в Геологическом институте — *Ред.*), который лишен необходимейшего аппарата для экспериментальной работы. [...] В проблематике нечего

указывать такую текущую работу, как изучение минералов СССР. То же самое, не может быть проблематикой пункт Б — изучение процессов образования. Разработка методики — пункт В, классификация — Г и составление сводок — Д. Это все не проблематика, а неизбежная текущая работа отдела [13, л. 161].

...теснейшая связь с музеем должна быть здесь (в Геологическом институте — *Ред.*) организована, но при музее должен быть образован независимый Ученый совет, во главе которого должен стоять академик [13, л. 161].

...Для минералогии здесь (в Геологическом институте — *Ред.*) нет ни приборов, ни достаточно сил. Люди работают допотопными приборами и даже не знают о том, что делается в мировой науке. [...] Люди не знают просто того, что представляет из себя современная наука. [...] Тратятся "огромные" деньги, а результаты неважные. [...] Во главе Минералогического института должен стоять настоящий минералог и, конечно, человек, который владеет современной химией [13, л. 162].

...Организация научной работы очень нужна, но какая? Здесь тоже теперь один из очень важных вопросов дальнейшего развития, и надо как-нибудь его разрешить так, чтоб сохранилась индивидуальная свобода инициативы — так как известное дело, как легко впадают "люди науки" в педантизм и узкую специализацию и какой они обладают нетерпимостью. Для целого ряда отделов науки такая организация есть единственный залог успеха, мне представляется, что такова судьба почти всех так называемых нравственных и политических наук и значительной части тех отделов естествознания, где преобладает наблюдение или где наряду с опытом возможно приложение сравнительного метода [...] в виде сравнительной физики, физической химии, к ним примыкает опытная геология etc. [...] [6, л. 72].

...Опять проявление замечательного умения организации научных средств, которое поразило меня и в Мюнхене. Там почти все естественно-исторические лекции читаются в Академии, и таким образом достигается концентрировка научных средств и пользование ими большого числа людей; достигается и экономия денег. Здесь то же самое. Университет приобретает возможность пользоваться и распоряжаться государственными коллекциями, и характер его изменяется; способ преподавания естественных наук также [7, л. 182].

...Минералого-петрографический институт носит характер Клейна, и я думаю, что от этого, а частью от соединения вместе минералогии и петрографии он получает и свои достоинства, и недостатки. Ясно, что он для чисто кристаллографических работ служить не может и что для этого нужны будут

приспособления, которых здесь почти не имеется. [...] Разделение между кристаллографией и минералогией, которое начинает происходить все больше и больше, очень ясно из устройства этого института. [...] Раз минералогия отделяется от кристаллографии и соединяется с петрографией, то ее целью явятся химические процессы Земли и планет, а следовательно, такие явления, как химические явления вулканизма, источники и осадочные образования, должны иметь больше места в институте [7, л. 182].

...Жизнь научная здесь (во Франции — *Ред.*) в полном разгаре. Много интересного. Количество студентов во Франции небывалое; много новых начинаний в университетском строе. Университет все больше и больше становится автономным. Строят студенческий городок (18 гектаров в Париже) [11, л. 16].

...Так как государственные бюджеты дают мало, то сейчас здесь (во Франции — *Ред.*) большое добровольное движение в пользу лабораторий: научные общества, отдельные лица, газеты (начала "Matin") зывают к публике; выставки, фабрики, профессиональные союзы, концерты, театры, борцы и т. п. отчисляют %, и сейчас уже собираются на нужды лабораторий миллионы франков [11, л. 17].

...Самое интересное здесь (в Берлине — *Ред.*) сейчас создание института Silikatforschung Эйтеля. Даже зависть берет, как быстро, в год, они все это сделали. Для нас это недоступно! А между тем умственные силы у нас есть, может быть, большие, чем здесь [13, л. 108].

...Удивительно богатство коллекциями, превосходное, почти роскошное устройство Цюрихского политехникума и университета, тем более, что это вовсе не государственные учреждения в нашем смысле слова — это учреждения кантональные, из бюджета Швейцарии на них ничего не тратится: некоторые кантоны не очень многочисленны; а между тем лаборатории, музеи в Цюрихе несравненно лучше Петербургского университета, который обставлен еще лучше других; в Базеле, по видимому, устройство еще лучше: и здесь, и там выстроены лаборатории, особые здания, припоровленные ко всяким современным требованиям, а в Петербурге лаборатория помещается почти в подвале, совсем плохо припоровленном для занятий, или как у нас в Минералогическом кабинете, — помещена в коридоре. И вовсе это не нечувствительно для Швейцарии — страна вовсе не так богата, но здесь совсем другая трата денег [...] [6, л. 73].

...В Вашингтоне [...]. Это два огромных научных учреждения (Geophysical laboratory Карнеги и Hillebrand'a a Bureau of Standart — *Ред.*), где ведется исследовательская организованная работа. Работа

нового типа у нас почти несуществующая. В Geophysical laboratory ведется организованная работа по опытной минералогии, кристаллографии, геологии целым штатом физиков, химиков, минералогов. 20 ученых, хорошо материально обеспеченных, идут к одной цели — исполняют задачи, им поставленные, — теоретически директором, фактически, очевидно, отчасти и самими работниками. Затронутые вопросы очень важны, и с результатами нам приходится уже считаться. Производительность — научная такой лаборатории огромная, приборы, точность работы совершенно для нас невиданные. [...] Здесь огромные результаты достигаются коллективной работой и при отсутствии гениальности у ее авторов. Но Дюю-директору (саме так — А.К.) ее нельзя отказать в умении брать темы для решения вопросов — нужные и важные. Может быть, это и есть крупный талант? [8, л. 903].

...Чрезвычайно желательно использовать 125 юбилей Минерал. Общества, сыгравшего ведущую роль не только в нашей стране, для того, чтобы дать возможно больше архивного, научно изданного материала. Для того, чтобы дать историю минералогии у нас — не только официальную — не хватает именно этого. Минералогия уже в конце XVIII века заняла у нас очень видное место в преподавательской работе [10, л. 5].

...Недавно здесь был Владимир Иванович Лучицкий (теперь директор Геологического комитета Украины). [...] Подымается вопрос о создании Украинской академии наук с библиотекой и музеем. Есть возможность получить средства и в то же время сильно расширить деятельность высших школ и ученых учреждений... [13, л. 82].

...Недавно я узнал, [...] что в этом году двадцатипятилетие Украинской академии наук. Я написал А.А. Богомольцу, и хотел бы написать о том, как была создана Украинская академия наук, так как в литературе в Киеве нет документов, которые были пересланы мне в подлинниках покойным Липским, и я все собирался их передать в Украинскую академию, но все как-то не доходило до этого [12, л. 334].

...Я надеюсь, что Украинская Академия наук выживет как отдельное учреждение и не сольется с Науковым Товариством: их форма деятельности совершенно иная, и едва ли то и другое выигрывает от слияния [11, л. 10].

Про підготовку дисертацій, роботу з рукописами статей, видавничу справу

...Я думал и много думал о магистерской диссертации и чувствую, что не могу ее написать спешно, что не могу сработать ее. Некоторые, очень, впро-

чем, грубые опыты указали мне, что вероятность существования явлений, мне теперь интересных, велика, но я не хочу смастерить из этого диссертацию, если не переработаю ее в тех рамках, в каких она сложилась пока в моем уме, а на это требуется время. Если бы я только над диссертацией работал, то это $\frac{1}{2}$ года хорошей лабораторной работы и месяца 2—3 литературной; но теперь, когда у меня большая часть времени уходит на другую работу, потребуется гораздо больше времени. [...] Думаю я, что очень важно, чтобы выходила работа, которая удовлетворяла бы самого работника, я вовсе не гонюсь за тем, чтобы сделать какое-нибудь широкое, обобщающее открытие; цель, мною поставленная, ясна и резко ограничена, но я чувствую, что диссертацию я могу написать только тогда, когда всю эту мною поставленную задачу разрешу, когда я это сделаю для разрешения интересующего меня научного вопроса, и потому, что я сознательно убежден в важности разрешения этого вопроса для дальнейшего развития интересующей меня отрасли науки, а не потому, чтобы написать диссертацию [6, л. 119].

...Павлов решительно настаивает, чтобы я не задерживал диссертацию, предлагает печатать ее здесь и обещает напечатать очень быстро. [...] Он думает, что решительно не беда, если за диссертацию пощиплют. Я в этом с ним далеко не согласен, но постараюсь окончить диссертацию в октябре [7, л. 208].

...я еще не все написал и в общем ею (диссертацией — *Ред.*) не совсем доволен. В иных местах не могу найти ясного выражения мысли, в других — есть лишнее, которое, однако, не умею выкинуть. В общем она будет **так себе** — впрочем, постараюсь ее напечатать, так как на русском языке нет ничего по этому вопросу, да и вообще мне неизвестны работы, где бы **последовательно** проводилась та же мысль. А в общем нет ничего нового под луной: в забытых работах Франкенгейма и Джонстона в 1830-х годах нашел я довольно ясное выражение той же мысли. [...] много зависит от приема, какой окажут моему детищу, хороший ли, дурной, меня, по **существу**, мало интересует, я больше верю своей оценке, а она: "так себе" [7, л. 218].

...Я убежден, что на меня сильно нападут на диспуте, но это меня не страшит, только жалость берет, что обстоятельства заставляют спешить с работой и представлять ее в менее разработанном виде. Как *motto* хочу взять следующие слова Берцелиуса, высказанные им в 1814 году: "Минералогия, хотя и изучается как отдельная наука, является, как учение о неорганических соединениях, составляющих наш земной шар, лишь частью химии, на учениях которой она вполне и исключительно основывается". С этим его тезисом вполне я согласен [7, л. 238].

...Я переживал и переживаю такие подъемы творчества, как и Вы (Б.Л. Личков — *Ред.*), и по опыту думаю, что **всегда такое изложение надо переделать несколько раз**, прежде чем оно выльется в нужную форму. И было бы очень хорошо, чтобы Вы попробовали переписать, отделявая и перечитывая вновь то, что Вы написали. Я понимаю, как это тяжело и трудно сделать в Ваших условиях, но это совершенно неизбежно, и спешность писания отражается в Ваших статьях [11, л. 88].

...Вашу работу (Ферсмана Е.А. — *Ред.*) прочел с большим интересом. Несомненно, печатать ее в таком виде нельзя, но она даст Вам очень хорошую канву для будущей обработки. Вам очень следует внимательнее отнестись к литературе по этому предмету — французской и американской. Немцы, которыми Вы пользуетесь, кроме Штельцнера и Брейтгаупта, все "вторые руки" [13, л. 2].

...В научных статьях анонимов быть не может [...] [13, л. 3].

...Мне хочется еще раз Вам (Личкову Б.Л. — *Ред.*) написать, чтобы Вы непременно внимательно переделывали Ваши статьи, когда Вы их досылаете на отзыв [...]. Имейте в виду, что могут давать отзыв люди, которые будут судить строго. Я Вам писал, что я думаю, что это вообще надо — переписывать в значительной мере рукопись и стараться ее сжать. Особенно это важно, когда Вы обрабатываете книгу. Поспешность и необработанность чувствуются в Ваших некоторых статьях. [...] Я очень рад, что Вы добиваетесь более точного выражения захватившей Вас мысли [...]. [...], но внимательно ее переделайте еще раз [11, л. 90].

...Здесь переделываю все время недоконченное введение в мои лекции о силикатах и алюмосиликатах [...]. Никак не могу удовлетвориться написанным и много раз переделывал в корне [13, л. 139].

...Я сейчас рад, что ничего не опубликовал, как хотел, так как вижу, что только сейчас созрело мое понимание. [...] Сейчас я очень рад, что удержался от опубликования слагавшихся представлений, так как вижу сейчас все гораздо глубже [11, л. 97].

...Моя мысль очень углубляется. Вчерне закончил вводную главу — но она *будет не раз* коренным образом *перерабатываться*. **Однако, мне кажется, я сейчас сделал большой шаг вперед. Из первоначального наброска, который я сделал в Болшеве, не осталось камня на камне. Но без него не было бы, и этого** [11, л. 142].

...Начал работать над своей книгой. Как всегда, переделываю все написанное, но вижу, что углубляюсь [11, л. 179].

...Да и читал вчера немного — несколько новых вещей по моей специальности, главным образом но-

вую библиографию и кое-какие статьи по минералогии: все обычные факты, их же несть числа: у меня самого их целый ряд — да лень печатать [7, л. 283].

...я все сомневаюсь. Теперь не делал ли я все 30—40 раз, все эти дни одной и той же ошибки в отсчитывании? И хотя я прекрасно помню, как я несколько раз думал о возможности этого и раз по 6 пересчитывал показания прибора, но все-таки сомнение очень сильно. И правда, это возможно, хотя было бы совсем курьезно и теоретически почти невероятно. И вместо удовольствия я испытываю очень неприятное чувство [6, л. 128].

...Конечно, я считаю всякое поручение Академии для себя в общем всегда важным и должен стараться его исполнить. Но спешка мне не нравится и совсем не понятна. Я очень боюсь, что при такой спешке наш сборник потеряет значение и будет частью того огромного книжного сырья, чтобы не сказать другого слова, которое выпускается сейчас официальным издательством. Я хотел бы написать статью хорошо и потому прошу дать мне больше времени. А затем я совсем не понял тему и очень прошу дать мне программу всего сборника [13, л. 111].

...Много думаю о "Природе". [...] Совсем необходимо кому-нибудь ответственному следить за текущей русской и славянской научной литературой. [...] Очень важно вести правильно хронику научной жизни: 1) общую, 2) специальную с двумя проникновениями — на Запад, в славянский ученый мир, и на Восток — в изучение Азии [13, л. 106].

...Я теперь поглощен другим, которое займет, может быть, весь будущий год. Вопрос идет **об издании журнала**. [...] В журнале не будет беллетристики. Он должен заключать статьи по истории, критике, философии, общественным и естественным наукам. Должен выражать то, чего **мы** являемся выразителями — идеалистического направления в философии, этические идеалы, стремление сознательности в жизни (как необходимое и неизбежное условие политической деятельности). Журнал должен иметь определенную физиономию. Он должен выражать известное стремление **положительных** идеалов. Я думаю, что отличие всего теперешнего течения, к которому и мы принадлежим, — то, что это течение синтетическое, стремящееся **создать** новые формы деятельности, выставляя определенные положительные требования к жизни и т. п. [7, л. 296].

...я получил письмо от Д.П. Григорьева из Минералогического общества. Он пишет, что без их ведома Общество потеряло право редактирования своих записок. Ведь все-таки это "Общество", и присоединение его к Академии было для него жертвой, чтобы сохранить свое существование. [...]

Даже если требуется какое-нибудь участие — *visa* Академии, то это не может выливаться из формальной визы в редакторство. [...] без решения Общества порядок редактирования не может Академией решаться. Тем более что для минералогии это был лучший наш журнал [13, л. 159].

ЛІТЕРАТУРА

1. *Бастракова М.С.* Организационные уроки Вернадского // *Природа*. — 1988. — № 2. — С. 28—32.
2. *В комиссию* по ревизии научной работы ГРИ. Рукописная записка В.И. Вернадского (1931 г.) // Бюл. комис. по разработке научного наследия академика В.И. Вернадского. — Л. : Наука, 1988. — № 3. — С. 20—21.
3. *Вернадский В.И.* Записка об основах организации научной геологической работы в Академии наук и в нашей стране. Публикация М.С. Бастраковой // *Природа*. — 1988. — № 2. — С. 18—27.
4. *Вернадский В.И.* Об организации научной работы. Публикация В.С. Неаполитанской и Н.В. Филипповой // Там же. — 1975. — № 4 (716). — С. 35—37.
5. *Вернадский В.И.* Объяснительная записка директора института академика В.И. Вернадского о задачах, стоящих перед институтом и необходимости его оснащения современным оборудованием (1922 г.) // Бюл. комис. по разработке научного наследия академика В.И. Вернадского. — Л. : Наука, 1988. — № 3. — С. 8—12.
6. *Вернадский В.И.* Письма Н.Е. Вернадской (1886—1889) / Сост. Н.В. Филиппова. — М. : Наука, 1988. — 304 с.
7. *Вернадский В.И.* Письма Н.Е. Вернадской (1889—1892) / Сост. Н.В. Филиппова. — М. : Наука, 1991. — 320 с.
8. *Вернадский В.И.* Письма Н.Е. Вернадской (1909—1940) / Сост. Н.В. Филиппова, В.С. Чесноков. — М. : Наука, 2007. — 299 с.
9. *Вернадский В.И.* Письмо начальнику Главнауки т. Петрову Ф.Н. 17 ноября 1927 г. № 195. Соображения директора Государственного Радиёвского института в дополнение к отчету института // Бюл. комис. по разработке научного наследия академика В.И. Вернадского. — Л. : Наука, 1988. — № 3. — С. 16—18.
10. *Григорьев Д.П.* Из писем В.И. Вернадского // *Зап. ВМО*. — 1988. — Ч. 67, вып. 1. — С. 116—121.
11. *Переписка В.И. Вернадского с Б.Л. Личковым (1918—1939)* / Сост. В.С. Неаполитанская. — М. : Наука, 1979. — 270 с.
12. *Переписка В.И. Вернадского с Б.Л. Личковым (1940—1944)* / Сост. В.С. Неаполитанская. — М. : Наука, 1980. — 224 с.
13. *Письма В.И. Вернадского А.Е. Ферсману* / Сост. Н.В. Филиппова. — М. : Наука, 1985. — 272 с.

Надійшла 22.01.2013

НАУЧНОЕ НАСЛЕДИЕ ВЕРНАДСКОГО
В ЭПИСТОЛЯРНОМ ЖАНРЕ
4. В.И. ВЕРНАДСКИЙ ОБ ОРГАНИЗАЦИИ
НАУКИ И ИЗДАТЕЛЬСКОГО ДЕЛА

Кроме научных трудов, опубликованных при жизни гениального ученого и позже, научное наследие В. Вернадского включает дневники, библиографические заметки, официальные и личные письма, в которых он затрагивает различные научные вопросы. Продолжена публикация цитат из писем ученого жене Наталье Егоровне, а также известным геологам В.В. Докучаеву, Б.Л. Личкову, А.Е. Ферсману, Д.П. Григорьеву и др., в которых раскрываются взгляды В. Вернадского на некоторые проблемы геологии и геохимии, минералогии и кристаллографии, организации науки в целом.

SCIENTIFIC LEGACY OF VERNADSKY IN
EPISTOLARY GENRE
4. V.I. VERNADSKY ON ORGANIZATION
OF SCIENCE AND PUBLISHING BUSINESS

Vernadsky's scientific heritage, besides the scientific works, published inter vivos of the brilliant scientist and later, also consists of diaries, bibliographical notes, official and personal letters that open various scientific subjects. V. Vernadsky's quotations from the letters to his wife Natalia Egorovna, to the geologists V.V. Dokuchaev, B.L. Lichkov, A.E. Fersman, D.P. Grygoriev and others are being published. These quotations reveal Vernadsky's point of view on some problems of geology and geochemistry, mineralogy and crystallography, the organization of science in general.

**КОНЦЕНТРАЦІЯ МІНЕРАЛОГІЧНОЇ ДУМКИ ВОЛОДИМИРА
ВЕРНАДСЬКОГО В ОДНОМУ ТОМІ
(РЕЦЕНЗІЯ НА КНИГУ "МІНЕРАЛОГІЧНА СПАДЩИНА
ВОЛОДИМИРА ІВАНОВИЧА ВЕРНАДСЬКОГО")**

У 2012 р. у Києві вийшла з друку книга "Мінералогічна спадщина Володимира Івановича Вернадського" / Уклад. О.М. Пономаренко, В.І. Павлишин, Г.О. Кульчицька. — К. : Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України, 2012. — 832 с. Видання є п'ятим томом ювілейної серії "Вибрані наукові праці академіка В.І. Вернадського", ініційованої Національною академією наук України і присвяченої 150-річчю від дня народження вченого. Книга містить окремі розділи з найвідоміших монографій В.І. Вернадського з мінералогії, а також його статті, що стосуються мінералогії України та організації геолого-мінералогічних досліджень при Українській академії наук. Вибрані праці з мінералогії супроводжує добірка цитат із приватних та службових листів вченого про завдання мінералогії та організацію наукової роботи. Другу частину книги складають статті відомих українських вчених про В.І. Вернадського. Книгу оформлено на високому поліграфічному рівні.

Ця книга — підсумок глибокого науково-історичного дослідження діяльності академіка В.І. Вернадського як мінералога. Ім'я Володимира Івановича Вернадського, видатного вченого і організатора науки, від дня народження якого 12 березня 2013 р. виповнюється 150 років, добре знане в Україні. Рецензована книга може слугувати взірцем бібліографічної літератури, прикладом вдалого й ґрунтовного опрацювання спадщини великого вченого. Книга — колективна праця провідних вітчизняних науковців — характеризується глибоким змістом, повнотою і гарним стилем викладу матеріалу. Укладачам професійно близькі інтереси В. Вернадського.

Дійсний член Петербурзької Академії наук Володимир Іванович Вернадський став одним з ініціаторів створення та перших академіків Української Академії наук (УАН). Перші 12 дійсних членів УАН у 1918 р. уперше одноставно обрали В. Вернадського її президентом. Від того часу минуло майже 100 років. Мінялися влада й назва академії, але структура і статут лишилися майже незмінними.

Сьогоднішня Національна академія наук України (НАН України) продовжує слугувати інтересам держави. На відзначення 150-річчя від дня народження першого президента УАН Президія НАН України ухвалила рішення щодо підготовки і випуску вибраних

праць академіка Володимира Вернадського у 10-ти томах з метою популяризації наукової спадщини геніального ученого-енциклопедиста. Він, як відомо, зробив суттєвий внесок у різні науки — природознавство, хімію, історію, філософію. У коло його інтересів входили геологія та кристалографія, мінералогія та геохімія, радіогеологія та біологія, біогеохімія та філософія, організація та історія науки, виладацька та громадська діяльність.

П'ятий том вибраних праць — "Мінералогічна спадщина Володимира Івановича Вернадського", підготовлений співробітниками Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України. Головний редактор тому — член-кореспондент НАН України О.М. Пономаренко.

Мінералогії належало особливе місце у науковому доробку академіка Володимира Вернадського. Він розпочинав свою наукову діяльність як мінералог і лишився мінералогом до кінця життя, незважаючи на захоплення геохімією, радіогеологією, біогеохімією та вченням про ноосферу — науками, фундатором яких він став. Найінтенсивніше він працював у галузі мінералогії в першу третину свого життя (1885—1910 рр.). За твердженням О. Ферсмана, його учня і колеги, третина праць визначного вченого стосується мінералогії. Із семи книг шеститомної серії "Избранные труды

В.И. Вернадского" (М. : Изд-во АН СССР, 1959—1960) три томи можна вважати суто мінералогічними. До царини мінералогії належала, на думку В.І. Вернадського, і "История природных вод", викладена у другій книзі четвертого тому. Учений вважав воду мінералом, само як інші рідкі й газоподібні об'єкти мінералогії, однак цю точку зору й сьогодні не підтримує світова мінералогічна спільнота.

У рецензованій книзі непересічно глибоко опрацьовані питання методології дослідження мінералогічного світу В.І. Вернадським. Укладачі вдало підібрали й розташували праці академіка В.І. Вернадського, фахово їх прокоментували. До п'ятого тому українського академічного видання ввійшли розділи з найвизначніших, бодай почасти й незакінчених, мінералогічних праць вченого: "Опыт описательной минералогии", "История минералов земной коры", "Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги" (разом з С. Курбатовим), окремі статті: "Задачи минералогии в нашей стране", "О воробьевите и химическом составе бериллов", "О содержании буры в продуктах извержения грязевых вулканов Керчи и Тамани", а також два документи періоду організації Української Академії наук: "Записка академіка В.І. Вернадського про створення Геологічного Комітету при Українській Академії Наук" та "Про національний мінералогічний музей при Українській Академії Наук у Києві". Мова оригіналу збережена. Здебільшого це російська, лише доповідні записки написані В. Вернадським українською.

Підібрані розділи з великих монографій як найкраще ілюструють еволюцію поглядів Володимира Івановича Вернадського в галузі мінералогії. Якщо в "Опыте описательной минералогии" (1908—1922) ми спостерігаємо переважно статичний опис мінералів, то в "Историю минералов земной коры" (1923—1936) уже введено розділи з динамічної генетичної мінералогії. Ідею існування "каолінового ядра" та її розвитку дозволяють зрозуміти розділи з книги "Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги" (1937). А програмна промова вченого перед науковими працівниками — "Задачи минералогии в нашей стране" (1917—1927) не втратила свого значення і через сторіччя. Нема потреби детально характеризувати праці Вернадського — їх слід читати та вчитися. Можливо, деякі уявлення вченого й застаріли на сьогодні, але методологія добору, опра-

цювання і викладення матеріалу й надзвичайна ерудованість становлять взірці організації наукової роботи.

Окремо слід звернути увагу на один із розділів книги, а саме: "Мінералогічна спадщина В.І. Вернадського в епістоллярному жанрі". Це оригінальний матеріал, підготовлений укладачами за опублікованими листами вченого. На основі листування великого вченого упорядник (Г.О. Кульчицька) виразно окреслює історичні й побутові умови життя вченого. Розділ складається із цитат з листів Володимира Івановича до інших вчених, дружини Наталії Єгорівни, доповідних записок чиновникам. Дружині він виповідає свої думки щодо завдань науки, законів природи, мінералогічних досліджень, збереження природи та земних надр. У листах до академіка О.Є. Ферсмана пропонує до обговорення закони розповсюдження хімічних елементів, кларки і "дихання" планети гелієм. З геологом Б. Лічковим дискутує про будову Землі, пересування материків, біосферу, симетрію та дисиметрію простору. У доповідних записках вищому керівництву пропонує шляхи організації наукової роботи. Згруповані у підрозділи за відповідними темами цитати доповнюють опубліковані праці В. Вернадського.

Плідність ідей вченого спонукає не лише укладачів книги, але і будь-кого з читачів (зокрема і рецензентів) до аналізу і коментарів його здобутків з урахуванням сьогоднішніх знань. Отже, праці В. Вернадського з мінералогії доповнені коментарями відомих українських мінералогів. Це наукові статті, які коротко характеризують життєвий шлях вченого та його внесок у мінералогічну науку. Деякі з них були опубліковані раніше, інші написані спеціально для п'ятого тому "Вибраних праць...". Серед авторів коментарів — сучасники Володимира Івановича, його учні (С. Попов), і представники нового покоління вчених. Читачі мають змогу порівняти оцінку по статті В. Вернадського в Україні незалежній як російського вченого з українським корінням (стаття О. Матковського і П. Білоніжки) і в Україні Радянській (статті О. Поваренних, О. Платонова, М. Щербак). Стаття В. Павлишина характеризує В. Вернадського як реформатора мінералогії та засновника нового напрямку в цій науці — генетичної мінералогії, а стаття В. Семененко висвітлює його роль у розвитку метеоритики. Підбірка зі статей

М. Белова, О. Поваренних і О. Литвина покликає показати трансформування революційних уявлень Володимира Івановича про будову алюмосилікатів після вивчення їх за допомогою методів рентгеноструктурного аналізу. Нарис О. Платонова висвітлює сучасний стан кристалохімії вороб'євіту та інших мінералів із групи берилу. Історію відкриття В. Вернадським (з Я. Самойловим і С. Поповим) Булганацького родовища бору на Керченському п-ові розповіли В. Нестеровський і М. Деяка, незакінчену історію відкриття вернадиту — О. Зінченко. Закликає вважати сферою вивчення мінералогії також рідкі й газоподібні природні сполуки, як це було за часів В. Вернадського, стаття Г. Кульчицької. Коментарі розраховані на широке коло читачів, тому наведені українською та російською мовами. Шкода, що серед наукових коментарів відомих вчених, розміщених у другій частині тому, відсутні відгуки академіка О.Є. Ферсмана про академіка В.І. Вернадського. На нашу думку, вони були б досить доречними.

Рецензована книга орієнтована, в першу чергу, на мінералогів. Але, без сумніву, викличе зацікавлення істориків науки та всіх, хто цікавиться постаттю академіка Володимира Івановича Вернадського, історією розвитку науки в Україні та світі.

Видання становитиме інтерес також для фахівців державних органів влади та місцевого самоврядування, викладачів, аспірантів і студентів вищих навчальних закладів. Ми переконані, що після прочитання книги читачі заново відкриють для себе праці вченого, чий талант набагато років випередив свій час. Дуже добре, що книга побачила світ у 2012 р., бо в ювілейному 2013 р. цікавість до творчої спадщини В.І. Вернадського зросте і кількість звернень до ґрунтовних літературних джерел збільшиться. Тільки прикро, що тираж книги не надто великий (1000 прим.), отже навряд чи задовольнить попит на неї.

О.В. Чепіжко, В.М. Кадурін

ІНФОРМАЦІЯ ПРО УРОЧИСТІ АКАДЕМІЇ У ЛЬВОВІ І КИЄВІ З НАГОДИ 100-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ АКАДЕМІКА ЄВГЕНА ЛАЗАРЕНКА

24 грудня 2012 р. в актовій залі Львівського національного університету (ЛНУ) ім. Івана Франка, вщерть заповненій студентами, викладачами та гостями, відбулась урочиста академія, присвячена 100-річчю від дня народження колишнього ректора, видатного вченого-мінералога академіка Євгена Лазаренка. Вступним словом академію відкрив ректор університету професор Іван Вакарчук. Він відмітив, що роки ректорства Євгена Лазаренка ознаменувались поступовим, але неухильним перетворенням університету в український і провідний навчальний заклад тодішньої УРСР, започаткуванням низки добрих традицій, які продовжуються і у наш час. Ім'я академіка Є. Лазаренка широко відоме як серед студентства, так і серед професорсько-викладацького загалу — відмітив професор І. Вакарчук.

Почесний професор ЛНУ ім. Івана Франка Орест Матковський виступив з доповіддю "Євген Лазаренко — вчений, педагог, ректор, патріот". Доповідач коротко висвітлив біографію Є. Лазаренка, наукову і викладацьку роботу у Воронежі та на Уралі під час війни, детально розповів про львівський період діяльності з 1944 р. — створив геологічний факультет у Львівському університеті, обіймав посади декана геологічного факультету, завідувача кафедрою мінералогії, проректора й ректора університету до 1963 р. Далі охарактеризував його роботу в Києві на посаді директора Інституту геологічних наук (ІГН) АН УРСР (1969—1972) та завідувача відділу регіональної та генетичної мінералогії ІГН АН УРСР та Інституту геохімії та фізики мінералів (ІГФМ) АН УРСР (нині Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення (ІГМР) імені М.П. Семененка НАН України) (1972—1979). Як висновок прозвучало в доповіді О. Мат-

ковського: академік Євген Лазаренко своєю подвижницькою науковою, педагогічною, організаторською та громадською діяльністю заслужив найвищої оцінки в незалежній Україні.

Доцент кафедри мінералогії геологічного факультету ЛНУ ім. Івана Франка Петро Білоніжка презентував почесному зібранню книгу під назвою "Євген Лазаренко — видатна постать ХХ століття". У книгу ввійшли доповіді учасників круглого столу, який відбувся 26 грудня 2011 р. в зв'язку з 350-річчям Львівського університету, а також багато спогадів про цю видатну особистість письменників, геологів, професорів університету, представників культури. Книга містить список праць Є. Лазаренка, супроводжується цікавим фотоальбомом.

Після двох програмних доповідей розпочались спогади учасників. Свій спогад видатний український поет Дмитро Павличко розпочав віршем "Ректор", який він написав до 50-річчя Євгена Лазаренка в 1962 р., сказав ще багато глибоких і справедливих слів про звитяжного оборонця української мови і культури. Словами захоплення, шани і поваги до Євгена Лазаренка наповнили свої виступи фізик і політик академік Ігор Юхновський, заслужений професор ЛНУ ім. Івана Франка фізик Ярослав Довгий, почесний доктор ЛНУ ім. Івана Франка, академік Михайло Голубець, геологи член-кореспондент НАН України Юрій Сеньковський, віце-президент Українського мінералогічного товариства (УМТ) Ганна Кульчицька, професор Київського національного університету ім. Тараса Шевченка Володимир Павлишин, колишній університетський скрипаль, нині викладач Львівського музучилища ім. Станіслава Людкевича Зіновій Кулик.

Запам'ятався присутнім на академії акт погашення спеціально випущених Укрпоштою конвертів і марок до ювілею академіка Є. Лазаренка, який здійснили ректор університету професор Іван Вакарчук, в. о. начальника Головного управління освіти і науки Львівської облдержадміністрації Роман Палій, директор Львівського відділення Державного підприємства поштового зв'язку В. Веселий.

Знаком доброї волі та пошани львівської влади до видатного вченого була Постанова Львівської обласної ради про заснування щорічної премії імені академіка Євгена Лазаренка чотирьом кращим студентам в розмірі 3500 грн. Постанову зачитав в. о. начальника Головного управління освіти і науки Львівської облдержадміністрації Роман Палій. Він же й вручив цьогорічні премії чотирьом кращим студентам геологічного факультету М.О. Трофімовій, М.М. Марчаку, Я.О. Павлюку, В.В. Верчуку.

Завершилась урочиста академія концертом колективів художньої самодіяльності університету. Виступали народна капела бандуристів "Зоряниця", ансамбль скрипалів та знаменитий ансамбль пісні і танцю "Черемош", заснований ще за часів ректора Євгена Лазаренка. Як повідомив ведучий вечора, в ті роки в університеті було 12 різних гуртків художньої самодіяльності.

26 грудня 2012 р., якраз в день столітнього ювілею Євгена Лазаренка, відбулась урочиста академія в Києві. Організатори — Національна академія наук України, ІГМР НАН України ім. М.П. Семененка, відділ регіональної та генетичної мінералогії ІГМР НАН України, УМТ. Розпочалась академія покладанням квітів на могилу Євгена Лазаренка на Байковому цвинтарі. Поклонитись його могилі прийшли представники Львівського національного університету ім. Івана Франка, Інституту геології та геохімії горючих копалин НАН України (м. Львів), Одеського національного університету ім. І.І. Мечникова, Харківського національного університету ім. В.Н. Каразіна, Київського національного університету ім. Тараса Шевченка, Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення імені М.П. Семененка НАН України. Особливо хочеться відзначити, що протягом всього дня від відвідин могили до товариської зустрічі серед учасників академії перебував поет Дмитро Павличко, підкресливши тим свою особисту

глибоку шану величній постаті академіка Є. Лазаренка.

Продовжилась академія в конференц-залі ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, яку вів президент УМТ Віктор Квасниця. Вступне слово виголосив директор Інституту член-кореспондент НАН України Олександр Пономаренко. Він відмітив велику роль видатного вченого і організатора науки академіка Є. Лазаренка для розвитку мінералогії в Інституті та побажав здоров'я й успіхів у праці учасникам академії. З доповіддю "Київський період науково-організаційної і наукової діяльності академіка Євгена Лазаренка" виступив завідувач відділу регіональної та генетичної мінералогії Дмитро Возняк. Він коротко окреслив історію створення відділу в ІГН АН УРСР, директором якого три роки був Євген Костянтинівич, діяльність відділу за той час, а потім у складі ІГФМ АН УРСР. Доповідач розповів, як Євген Лазаренко піклувався про розвиток лабораторної бази, всіляко підтримуючи зміцнення лабораторій термобарогеохімії та рентгенівського аналізу. Він глибоко розумів велике значення для генетичної мінералогії результатів вивчення флюїдних включень у мінералах. У подальшому Д. Возняк зупинився на діяльності відділу після смерті академіка Є. Лазаренка під керівництвом своїх попередників Олександра Литвина і Володимира Павлишина. Більш детально Дмитро Возняк розповів про час свого керівництва відділом, про теми, які тут виконувались, зокрема розкрив досягнення у вивченні мінералогії родовищ і рудопроявів рідкісноземельних елементів Українського щита, яке продовжується понад десять років. Не оминув проблем, що стоять перед відділом, як між іншим, і перед Інститутом та академічною наукою в цілому.

Професор ЛНУ ім. Івана Франка Орест Матковський зробив презентацію книги "Євген Лазаренко — видатна постать ХХ століття", яка переважній більшості учасників київської академії не була відома. Достатньо лише поглянути на зміст книги, відмітив доповідач, щоб зрозуміти небувалу широту інтересів академіка Євгена Лазаренка. Про нього пишуть не тільки мінералоги, геологи, а й видатні письменники, політики, фізики, філологи, біологи, філософи, люди культури і мистецтва. Кожен з авторів знайшов свої особливі слова про Євгена Лазаренка, поділився своїм баченням цієї особистості, але

всі єдині в тому, що він був видатною постаттю ХХ ст.

Ведучий Віктор Квасниця оголошує початок спогадів і першим до слова запрошує поета Дмитра Павличка. Як і належить видатному майстру слова, Дмитро Васильович говорив натхненно й блискуче. Повідав про Євгена Лазаренка — великого вченого і патріота України дещо таке, що переважній більшості було і невідоме. Ось скупі уривки його виступу: "Євген Лазаренко був, а для тих, хто хоче у нього вчитися, є і тепер, великим і безстрашним оборонцем української мови, історії, культури. Вдумайтесь в такий факт — ще у 1953 р. (старше покоління добре знає, що то був за час) на Пленумі Львівського обкому партії він сміливо заявив партійним бонзам звинувачення в тому, що політика партії у Львівській області є політикою колонізаторів". Дмитро Павличко закінчив виступ своїм уже легендарним віршем про Є. Лазаренка "Ректор", який починався словами: "Прийшов таки один за триста літ Великий ректор у мою святину..".

Потім виступали мінералоги Антон Вальтер, Петро Зарицький, Віра Семененко. Різні вчені за своїми інтересами у мінералогії, зі своїм особистим поглядом на велику постать академіка Євгена Лазаренка, але разом з тим кожен з них вніс якийсь свій неповторний штрих до портрета вченого, педагога, Людини з ім'ям Євген Лазаренко. Зворушливим моментом урочистої академії в Києві була присутність серед її учасників трьох дочок Євгена Костянтиновича — Оксани, Наталії і Євгенії. Від імені сестер з словами подяки організаторам академії, учасникам, усім присутнім виступила Оксана Євгенівна.

Спогади про академіка Євгена Лазаренка продовжились і під час товариської зустрічі, якою завершувалась урочиста академія. Так, з великим пієтетом говорив про знаного вченого запрошений на академію фізик професор Василь Шендеровський, відомий своїми трьома книгами "Нехай не гасне світ науки" про видатних українських вчених, замовчуваних раніше. В останній його книзі є нарис і про академіка Лазаренка. Були ще промовці, співали улюблені пісні ювіляра. На високому духовному піднесенні учасників завершилась і академія в Києві.

Два найголовніших висновки, що витікають з проведених урочистих академії, присвячених 100-річчю від дня народження академіка Є. Лазаренка. 1. Євген Лазаренко — класик мінералогії ХХ ст. Він залишив понад 300 ґрунтовних статей, 10 фундаментальних монографій, найкращі для того часу підручники з мінералогії (шість видань: три — російською, два — українською і одне — китайською мовами), тримовний "Мінералогічний словник", потужну Українську мінералогічну школу, яка успішно працює і тепер.

2. Його висловив академік НАН України Михайло Голубець: "Діяльність академіка Євгена Лазаренка в широкому розумінні слова має стати зразком для сучасних працівників освіти, науки, культури, політики й державного будівництва. Він робив усе, щоб Львівський університет був українським, захищав повсюдно українську мову в часи тоталітаризму, а ми в незалежній державі дозволяємо розгул антиукраїнської істерії".

Ю.А. Галабурда

АКАДЕМІК НАН УКРАЇНИ М.В. БАГРОВ: НАУКОВЕЦЬ І ГРОМАДЯНИН (ДО 75-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ)



26 жовтня 2012 р. виповнилося 75 років від дня народження відомого вченого в галузі економічної і соціальної географії, видатного організатора освіти та науки, громадського і політичного діяча, доктора географічних наук, професора, завідувача кафедри економічної і соціальної географії, ректора Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського, очільника Кримського наукового центру НАН України та МОНмолодьспорт України академіка НАН України Миколи Васильовича Багрова.

Народився Микола Васильович в с. Новотроїцьке на Херсонщині, по закінченні школи мріяв учитись у столичних — московському чи київському — університетах, але змушений був обрати ближчий до домівки Крим. У 1954 р. він став студентом природничо-географічного факультету Кримського державного педагогічного інституту. Серед його викладачів і наставників були прекрасні відомі фахівці — науковці і організатори науки С.Л. Делямуре, Я.Д. Козін, М.О. Кострицький, І.Т. Твердохлебов... Вони працювали над розширенням кругозору студентів, привчали їх

до копіткої праці, любові до свого краю. У 1959 р. М.В. Багров з дипломом педагога розпочав свій трудовий шлях у середній школі с. Багерове поблизу м. Керч, але вже за два роки взявся до практичного вивчення будови й багатств Кримського півострова. Кілька років під керівництвом професора С.О. Ковалевського він працював в Інституті мінеральних ресурсів у Сімферополі, беручи участь у геологічній зйомці різних ділянок Кримських гір.

1963 року молодий спеціаліст вступив до аспірантури кафедри економічної географії Кримського державного педагогічного інституту до професора І.Т. Твердохлебова, захоплений ідеєю раціональної організації транспортно-економічних зв'язків з метою більш ефективного розвитку регіонів. Кандидатську дисертацію на тему "Формирование и развитие межрайонных транспортно-экономических связей ТПК (на примере Южного экономического района)" захистив у 1967 р. на географічному факультеті Московського державного університету імені М.В. Ломоносова. А вже у 1970 р. у доповіді на V з'їзді Географічного товариства СРСР М.В. Багровим зі співавторами (Н.С. Мироненко та І.Т. Твердохлебов) були виголошені теоретичні засади розвитку нового наукового напрямку рекреаційної географії. Практичними проблемами цієї галузі Микола Васильович займався в період роботи завідувачем відділу науки і навчальних закладів Кримського обкому Компартії України.

Докторську дисертацію "Регіональна геополітика (на прикладі Криму)" ювіляр захистив у 2001 р. на географічному факультеті Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

У 2002 р. М.В. Багрова обрано членом-кореспондентом, у 2010 р. — дійсним членом (академіком) Національної академії наук України.

Чверть століття М.В. Багров активно працював на відповідальних політичних і державних посадах у керівництві Криму і країни, був одним із активних учасників відтворення Автономної Республіки Крим (АРК), автором її Конституції, першим Головою Верховної Ради Криму. Завдяки його чіткій і активній позиції, що була наслідком розуміння багатоглибини та гостроти проблеми будівництва АЕС у Криму, знання М.В. Багровим особливостей геологічної будови та тектонічних властивостей Керченського півострова, будівництво Кримської АЕС було припинено.

Від 1999 р. М.В. Багров очолює Сімферопольський державний університет. Менше ніж півтора десятиліття знадобилося йому, щоби докорінно змінити університет, істотно підвищити його рейтинг. Початок цього важкого шляху було ознаменовано здійсненням за ініціативи нового ректора перейменуванням навчального закладу — йому було повернено історичну назву, надано статус національного та присвоєне ім'я Володимира Івановича Вернадського. Адже саме В.І. Вернадський був одним з ініціаторів створення і першим ректором Таврійського університету, саме він за часів громадянської війни та розрухи зміг надати новому навчальному закладові ознак справжнього інтелектуального центру регіону.

Так було зроблено важливий крок до історичних традицій, до забезпечення наслідування наріжних принципів, наукових і організаційних, що їх впроваджував В.І. Вернадський.

Саме тому виглядає очевидним і те, що М.В. Багров став продовжувачем справи В.І. Вернадського не тільки як організатор науки і розбудовник навчального закладу, але й як науковець з надзвичайно широким світоглядом і неабияким досвідом державної адміністративної роботи на різних посадах і щаблях управління наукою й освітою.

Тому аналіз і прогнозування кримських реалій у контексті ноосферного розвитку стали основою кількох монографій М.В. Багрова: "Региональная политика устойчивого развития", "География в информационном мире", "Таврический университет на рубеже третьего тысячелетия", "Устойчиво-ноосферное развитие региона. Проблемы. Решения". Остання з названих праць разом з Атласом Автономної Республіки Крим, підготовленим за ініціативою ювіляра, є концептуальною платформою створення інноваційної ноосферної ідеології

для географів. Завдяки цим роботам і зусиллям М.В. Багрова Таврійський національний університет імені В.І. Вернадського на сьогодні є центром становлення ноосферології. У ньому читають курс "Ноосферологія" на всіх спеціальностях, відкрито Центр технологій сталого розвитку та кафедру ЮНЕСКО "Енергоекотологія та сталий розвиток", щорічно проводять наукові читання, присвячені В.І. Вернадському та розвиткові його ідей. Під орудою М.В. Багрова відкрито 10 нових факультетів, 12 кафедр, інші філії та структурні підрозділи, музеї, зокрема Музей ноосфери, оновлено бібліотеку, засновано Інформаційно-видавничий відділ та Ботанічний сад, налагоджено співпрацю з іншими вітчизняними й закордонними вишами, науковими організаціями...

У доробку вченого понад 200 публікацій, у тому числі 21 монографія. На підставі великого практичного досвіду та глибоких наукових обґрунтувань він підготував книгу "Каким быть Крыму в XXI веке" (1997), в якій проаналізував стан господарського комплексу Криму та окреслив пріоритети його економічного розвитку.

Впродовж тривалого часу Микола Васильович був розробником і активним учасником реалізації програм, у яких актуалізувалась геополітична місія Криму.

У науковій творчості М.В. Багров не залишається осторонь гострих проблем географічної науки. У сучасних умовах тотальної інформатизації, на його думку, географічні знання слід активно включати в комп'ютерні системи моделювання та управління, вони мають стати важливим модулем багатьох комерційних продуктів, високих технологій. Тому перед цією наукою стоїть завдання створення нових моделей географічного простору, адекватних тим горизонтам, які висуває науковий прогрес. Як вважає вчений, для географії актуалізована мета переосмислення усталених понять про територіально-виробничі комплекси, територіальний поділ праці, ранги країн, рівні економічного розвитку. Він також ставить завдання модернізації базових засад викладання суспільно-географічних дисциплін. Одним з перших в українській географічній науці він висвітлює нову методологію вивчення сучасних соціокультурних трансформацій, значення соціальних наслідків інформатизації суспільства, розкрив причинно-наслідковий зв'язок ноосферного вчення В.І. Вернадського

та необхідності ноосферизації сучасного освітнього процесу.

М.В. Багров є автором підручників і наукових посібників для вищих навчальних закладів і шкіл, зокрема співавтором колективної праці "Землезнавство" (2000), удостоєної Державної премії України в галузі науки і техніки, посібника для шкіл "География Крыма" (2001).

Наукові ідеї вченого в галузі рекреаційної географії, геополітики, економічної та соціальної географії, ноосферології набули розвитку в працях його учнів: за його керівництвом захищено сім кандидатських та одну докторську роботу.

М.В. Багров — головний редактор "Ученых записок Таврического национального университета им. В.И. Вернадского", журналу "Геополитика и экогеодинамика регионов", науковий консультант журналу "Культура народов Причерноморья", член редколегій наукових журналів "Український географічний журнал", "Геоінформатика", "Екологія довкілля та безпека життєдіяльності".

Наукову і педагогічну роботу Микола Васильович продовжує активно поєднувати з громадською діяльністю. Він є членом Президії НАН України, членом Об'єднаної наукової ради з фундаментальних географічних проблем при Міжнародній асоціації академії наук, очолює Раду ректорів вищих навчальних закладів Криму, Кримський науковий центр НАН України та МОНмолодьспорт України.

Багатогранна діяльність М.В. Багрова відзначена багатьма нагородами — орденами "Знак пошани" (1976), "Трудового Червоного прапора" (1981), "За заслуги" III ступеня (1999), "князя Ярослава Мудрого" V ступеня (2002), Орденом Франції "Пальмова академічна гілка" (2006), званнями "Почетный

крымчанин" (2002) та Герой України (2007), Почесними грамотами Верховної Ради України (1987) та Кабінета Міністрів України (2001), Державною премією України у галузі науки і техніки (2004), медаллю Євразійської асоціації університетів "За вклад в Евразийское сотрудничество" (2010), відзнакою Автономної Республіки Крим "За верность долгу" (2011).

Понад десять років він є членом Національного комітету географів України та Вченої ради Українського географічного товариства.

Міжнародний астрономічний союз вшановуючи М.В. Багрова ухвалив рішення назвати малу планету № 5533 імені *Bagrov* (2000). Топонімічна комісія Кримського регіонального центру Української спелеологічної асоціації за заслуги перед географічною наукою назвала іменем ювіляра одну з печер, розташовану у районі Еклізі-Бурун — головної вершини Чатир-Дагу, — печера з кадастровим номером 458-1 (2002) називається печерою Багрова.

Широка ерудиція, великий практичний досвід, активна громадянська позиція, оптимізм, наполегливість, неймовірна працездатність М.В. Багрова повсякчас викликають глибоку повагу колег та учнів, дають йому змогу цілеспрямовано й послідовно формулювати завдання, визначати пріоритети та впевнено йти до мети.

Щиро вітаємо вельмишановного Миколу Васильовича з ювілеєм і бажаємо йому міцного здоров'я, творчого довголіття, невичерпної енергії, талановитих учнів і послідовників, здійснення задумів і мрій!

Колектив Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, редакційна колегія та редакція "Мінералогічного журналу"

НАШІ АВТОРИ

Бельський Володимир Миколайович — асп. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Білик Наталія Теодорівна — асист. Львів. нац. ун-т ім. Івана Франка, Львів

Бобров Олександр Борисович — д-р геол.-мінерал. наук, проф. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Возняк Дмитро Костянтинівич — д-р геол. наук, зав. від. 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

Гречановська Олена Євгенівна — канд. геол. наук, н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Дяків Василь Олексійович — докторант. Київ. нац. ун-т ім. Тараса Шевченка, Київ

Дяченко Олена Володимирівна — пров. інж. Мед. ін-т Укр. асоц. народ. медицини, Київ

Кадурін Володимир Миколайович — канд. геол.-мінерал. наук, доц. Одес. нац. ун-т ім. І.І. Мечникова, Одеса

Кривдік Степан Григорович — д-р геол.-мінерал. наук, зав. від. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Кульчицька Ганна Олександрівна — д-р геол. наук, пров. н. с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Курило Сергій Ігорович — асп. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

Лавриненко Олена Миколаївна — канд. хім. наук, с. н. с. ІБКХ ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Київ

Павлишин Володимир Іванович — д-р геол.-мінерал. наук, проф. Київ. нац. ун-т ім. Тараса Шевченка, Київ

Павлова Надія Геннадіївна — асп. 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

Розко Алла Миколаївна — канд. геол. наук, с. н. с. ДУ "ІГНС НАН України", Київ

Сергеев Сергей Андреевич — канд. геол.-мінерал. наук, нач. Центр изотоп. исслед. ВСЕГЕИ им. А.П. Карпинского, С.-Петербург, Россия

Степанюк Леонід Михайлович — д-р геол. наук, заст. дир. 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

Турунок Олег Чеславович — пров. інж. ІФХ ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Київ

Федоренко Юрій Григорович — н. с. ДУ "ІГНС НАН України", Київ

Чепіжко Олександр Валентинович — д-р геол. наук, проф. Одес. нац. ун-т ім. І.І. Мечникова, Одеса

Черниш Дарія Сергіївна — канд. геол. наук, уч. секретар. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

На першій стор. обкладинки: Мінерал чароїт, збільшено.

Фото канд. фіз.-мат. наук Н.А. Колтового, Москва.

На четвертій стор. обкладинки: Кристали печерного гіпсу, зменшено.

Фото асп. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України В.М. Бельського

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ



MINERALOGICAL
JOURNAL
(UKRAINE)

ISSN 0204-3548. Мінерал. журн. 2013. Т. 35, № 1, 1-106

Індекс 70574