

УДК 549(477)

ЕНДОГЕННІ Тi-Mn-Fe-СИЛКАТНІ СФЕРУЛИ ІЗ ЕКСПЛОЗИВНИХ СТРУКТУР ТА ВУЛКАНОГЕННО-ОСАДОВИХ ФОРМАЦІЙ УКРАЇНИ

І. Яценко¹, Г. Яценко¹, С. Бекеша¹, Н. Білик¹, О. Варичев², Л. Дручок³

¹Львівський національний університет імені Івана Франка
79005 м. Львів, вул. Грушевського, 4
E-mail: Yatsenko1941@list.ru

²Гейдельберзький університет, Німеччина
E-mail: alexander.varychev@geow.uni-heidelberg.de

³Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України
79053 м. Львів, вул. Наукова, 3а
E-mail: igggk@ah.ipm.ua

Наведено результати вивчення мінерального і хімічного складу металеві-скляних сферул з високим вмістом титану, мангану й заліза. Сферули виділені з різноманітних пірогенних відкладів експлозивного походження на теренах України. На підставі результатів мікрзондового та рентгеноструктурного аналізу з'ясовано, що силікатна частина має гетерофазову будову – симплектит з аморфного скла і кристалічної фази, яка представлена оксидами титану з високим вмістом мангану (ільменіт, армоколїт, рутил, ульвошпінель). Досліджено морфологію кристалів, наведено хімічний склад і кристалохімічні формули мінералів. Запропоновано теоретичну модель утворення Ti–Mn–Fe–Si розплаву за мантійних умов у зоні контакту розплавленого заліза з окисненим середовищем.

Ключові слова: сферула, скло, ульвошпінель, армоколїт, ільменіт, експлозивна структура, вулканогенно-осадова формація, Україна.

Аналіз літературних даних та результати власних досліджень [2, 3, 9–11, 13, 17, 18, 21] специфічних мінеральних утворень – сферул – в експлозивних та вулканогенно-осадових утвореннях земної кори слугують підставою вважати ці об'єкти продуктами глибинного походження. У більшості випадків сферули складаються з металеві та силікатної фаз, хоча часто трапляються у вигляді окремих силікатних або металевих утворень (однофазові сферули). Силікатні сферули ендегенного походження можна розділити на два основні типи: **кальцій-силікатні (КС-СФ)** і **титан-манган-залізо-силікатні (ТМЗС-СФ)**. Нижче головну увагу приділено результатам досліджень ТМЗС-СФ, найпоширенішому типу сферул, знайдених в експлозивних структурах і різновікових вулканогенних утвореннях на теренах України. Виконано порівняння з аналогічними утвореннями з кімберлітової трубки “Карпінська-1” (Архангельська алмазонасна провінція) та відкладів нижньої юри району р. Нижня Куанапка (Якутія).

ТМЗС-СФ – це утворення сферичної форми розміром до 1,5 мм або шлакоподібні частинки. Розмір шлакоподібних частинок може досягати декількох сантиметрів. Речовина частинок чорного, темно-сірого або темно-коричневого кольору, блиск скляний, інколи близький до металічного. Скло може бути різного ступеня пухирчасте.

Ендогенне походження ТМЗС-СФ підтвержене як знаходженням безпосередньо у породах мантійного генезису (кімберліти, лампроїти, флюїдоліти), так і специфічним чисто телуричним складом (аномально високий вміст Ті й Mn). У літературі цей тип описаний головню у зв'язку зі структурами експлозивного походження (табл. 1). Серед цих структур можна виділити три основні типи: “класичні” вибухові структури, складені породами кімберліт-лампроїтового типу; структури, пов'язані з флюїдизатно-експлозивною діяльністю невизначеного типу; кільцеві структури проблемного – імпактного чи ендогенного походження. Наявність ТМЗС-СФ у породах “астроблем” є досить вагомим фактом, що свідчить на користь ендогенного походження цих структур (Білилівська, Бовтиська) [1, 4]. Цікаво, що ТМЗС-СФ пов'язані не тільки з алмазонасними породами, а виявлені й у золоторудних родовищах корінного і розсипного типу.

Таблиця 1

Географія поширення, структури та типи порід з ТМЗС-СФ

Тип структури	Район, геолого-структурна позиція порід з ТМЗС-СФ
Експлозивні структури кімберліт-лампроїтового типу	Кімберлітові трубки Якутської алмазонасної провінції [9]
	Кімберлітова трубка “Катока”, Ангола [17]
	Лампроїти Австралії [5]
	Лампроїти Південноіспанської кайнозойської магматичної провінції [21]
	Породи експлозивно-пірокластичних фацій лампроїтової трубки “Мрія”, Західне Приазов'я
	Кімберлітова трубка “Південна”, Східне Приазов'я
	Кімберліти Щорсівської ділянки, Кіровоградський блок УЩ
Експлозивно-пірокластичні фації вибухових структур лужного типу, Кіровоградсько-Смілянське поле	
Астроблеми (?), псевдоастроблеми (?)	Білилівська (Західна) астроблема [1]
	Бовтиська експлозивна структура [4]
Криптовулканічні структури флюїдизатно-експлозивного походження	Радіально-променеві структури, розвинуті на пермських вапняках, Уфимське плато [6]
	Неогенові туфоїдні верстви півдня Камчатського півострова (вулкан Баранського та ін.) [13]
	Криптовулканічні структури у чохлі північного заходу Східноєвропейської платформи [10]
Золоторудні родовища	Благодатненський вузол розсипних родовищ золота з паладієм, Приморський край
	Золоторудне родовище Келлям, Якутія [16]
Складчасті структури, стратиформні відклади	Вторинні алмазонасні колектори Якутської алмазонасної провінції
	Іршанська група розсипних родовищ ільменіту
	Східний борт Білокоровицької структури
	Флішодні відклади палеогенового віку, Скибова зона Карпат
	Глиниста четвертинна формація Younger Dryas Boundary, чорні глини перехідного (голоцен-плейстоцен) віку, Північна Америка [21]

Останнім часом з'явилась серія публікацій, присвячених формації чорних глин ТМЗС-СФ (“Younger Dryas boundary”) перехідного голоцен-плейстоценового віку (12,9 тис. років) [19]. Подібними до типу ТМЗС-СФ є сферули зі складом, близьким до перовськіту (“CTS-type”, Антарктида). У цих шарах виявлено комплекс різноманітних частинок пірогенного походження: ТМЗС-СФ, магнетит-силікатні та карбонові сферули, сажу, три різновиди наноалмазів (кубічний, лонсдейліт, n-тип). Відклади пов'язані з масовою загибеллю фауни ссавців (мамонти, коні, верблюди, мастодонти, численні види

менших за розміром тварин і птахів). Вміст рідкісних елементів відповідає складу перовського кіту земного походження. На думку авторів, ці сферули мають імпактне походження.

ТМЗС-СФ виявилися найпоширенішим типом силікатних сферул у відкладах флюїдизатно-експлозивного походження на теренах України. Ми виявили їх в осадово-пірокластичних відкладах лампроїтової трубки “Мрія” (Західне Приазов’я), трубках Кіровоградсько-Смілянського поля, у пробах з кімберлітів Щорсівської ділянки (Кіровоградський блок Українського щита) та діатреми “Південна” (Східне Приазов’я). ТМЗС-СФ знайдені в концентраті з керового матеріалу розшукових свердловин, пробурених у районі східного схилу Білокоровицької структури. Характерно, що цей тип асоціює тут з комплексом сферул інших типів та низкою глибинних мінералів – муасанітом, піропом, шпінелідами, хромдіоксидом, феросиліцієм, самородними металами (свинець, цинк, мідь, золото), алмазом. Окремі знахідки ТМЗС-СФ поряд з магнетитовими сферулами виявлено в ільменітовому концентраті Іршанського розсипного родовища, у шліхових пробах Придністерського регіону (проба А-693/2, р. Тупа). Їх також знайдено у вигляді постійної домішки у флішових відкладах палеогенового віку Скибової зони Карпат. Досліджено ТМЗС-СФ і в асоціації з залізними сферулами з юрських відкладів Якутської алмазонасної провінції, виявлено та описано вперше (?) у пробах з кімберлітів Архангельської алмазонасної провінції (трубка “Карпінська-1”).

На відміну від КС-СФ, скло з високим вмістом титану, мангану й заліза, окрім дрібних сферичних форм, має здатність утворювати більші за розміром (до 2 см, Щорсівська ділянка) шлакоподібні уламки. Отже, назва “сферула” для утворень з високотитанового скла досить умовна, хоча очевидно, що, незалежно від форми, усі ці частки є насправді ідентичним продуктом спільного процесу і джерела походження. Скло непрозоре навіть у тонкому зрізі (у шліфах), має чорне, темно-коричневе забарвлення. Сферули цього типу не утворюють гантелеподібних і краплеподібних форм; очевидно, це пов’язано з вищою в’язкістю розплаву відповідного складу.

ТМЗС-СФ виявлено у різних співвідношеннях з іншими типами сферул. Наприклад, у пірокластичних відкладах трубки “Мрія” знайдено велику кількість ТМЗС-СФ, серед яких є поодинокі сульфідні сферули. В експлозивних утвореннях Кіровоградсько-Смілянського поля у великій кількості виявлено магнетитові сферули з поодинокими знахідками ТМЗС-СФ. У пробах з Якутської провінції високотитанове скло пов’язане зі сферулами, які представлені самородним залізом, в окремих випадках воно утворює на них оболонку, в інших – самостійні, чисто скляні сферули.

Трубка “Мрія”. ТМЗС-СФ виявлено у великій кількості в осадово-пірокластичних відкладах в асоціації з самородними металами (свинець, мідь, цинк, олово) та їхніми сплавами; зазвичай мають сферичну форму, іноді неправильну (рис. 1). На відміну від більшості інших сферул цього типу, ТМЗС-СФ з трубки “Мрія” не містять включень самородного заліза, не визначено магнітних сферул. Усі вони складені з гомогенного скла відповідного для цього типу утворень складу, хоча рентгеноструктурний аналіз виявив кристалічну фазу пірофаніту й армолколіту. Рентгенограма загалом є аналогічною рентгенограмі сферули зі Щорсівської ділянки, де добре розвинута кристалічна фаза (рис. 2). Дослідження сферул у шліфах засвідчило, що в окремих випадках вони містять сферичні хондрули (мигдаліни), складені кварц-серицитовим агрегатом, імовірним продуктом розкладання скла іншого складу. Виявлено також уламки, складені кварц-серицитовою матрицею з голчастими кристалами рудного мінералу.

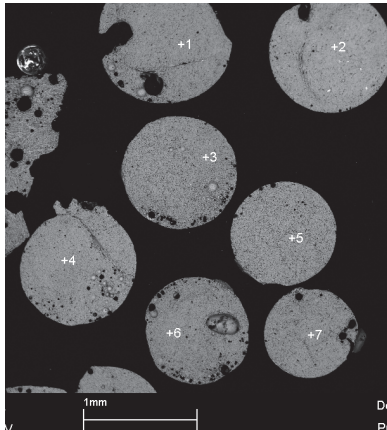


Рис. 1. ТМЗС-СФ, складені гомогенним склом. BSE-зображення. Трубка "Мрія".

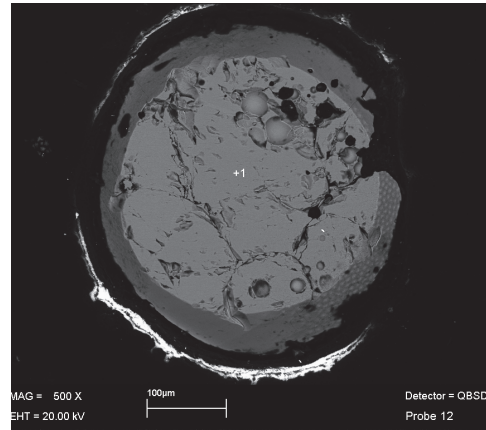
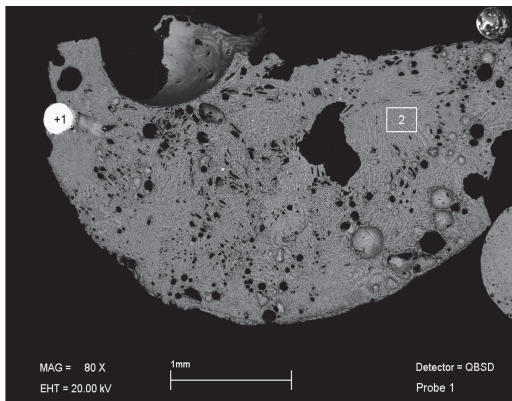


Рис. 2. ТМЗС-СФ, складені гомогенним склом. BSE-зображення. Трубка "Мрія".

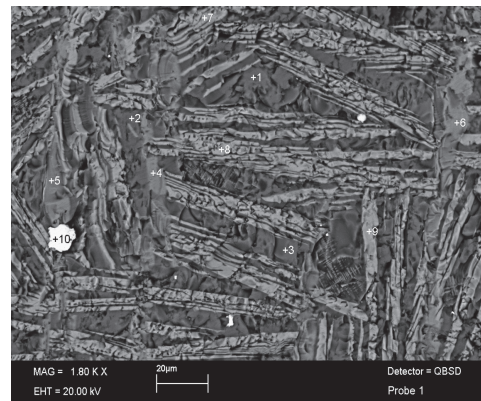
Кіровоградсько-Смілянське поле експлозивних структур. ТМЗС-СФ виявлено в осадово-пірокластичних відкладах, де вони є швидше винятком – у породах у великій кількості знайдено магнетитові та магнетит-залізисті утворення. Супутня мінеральна асоціація – самородні метали (свинець, мідь, цинк, вольфрам), циркон, сульфіди, ільменіт з танталом і ніобієм. Як і в попередньому випадку (трубка "Мрія"), ТМЗС-СФ складені гомогенним склом (див. рис. 2).

Кімберліти Щорсівської ділянки (Кіровоградський блок щита). Матеріал для дослідження був обмежений одиничним крупним (2 см) уламком з частково оплавленою поверхнею (рис. 3, а, б).

Особливістю взірця є його порівняно великий розмір – він набагато перевищує всі виявлені екземпляри ТМЗС-СФ. За характером ушкоджень поверхні уламка можна впевнено припускати, що його первинний розмір був ще більшим. Кристалічна фаза переважає над аморфною, становить близько 70 % об'єму.



a



б

Рис. 3. Уламок ТМЗС-СФ з кімберлітів Щорсівської ділянки, Кіровоградський блок:

a – загальне фото, уламок містить порівняно велику кількість газових бульбашок (чорне) та незначну кількість хондрул самородного заліза (біле); *б* – підвищене збільшення (виділена ділянка 2), добре виражені кристали пірофаніту (ясно-сіре). BSE-зображення.

Вона представлена видовженими голчастими кристалами пірофаніту (перша генерація) й армоколіту (друга генерація). Самородне залізо наявне у вигляді дрібних хондрул (від 4 нм до 0,3 мм), що становлять до 5 % об'єму.

Кімберлітова трубка “Карпінська-1” (Архангельська алмазоносна провінція). Для сферул, виявлених у кімберлітах цієї структури, характерне різноманіття форм: це і “класичні” сферули, і шлакоподібні уламки різноманітної конфігурації. Їхня внутрішня будова також невтримана – це і гомогенне скло, і скло з кристалами шпінелі або пірофаніту. У деяких частках є хондрули самородного заліза, в інших їх нема (рис. 4, а, б).

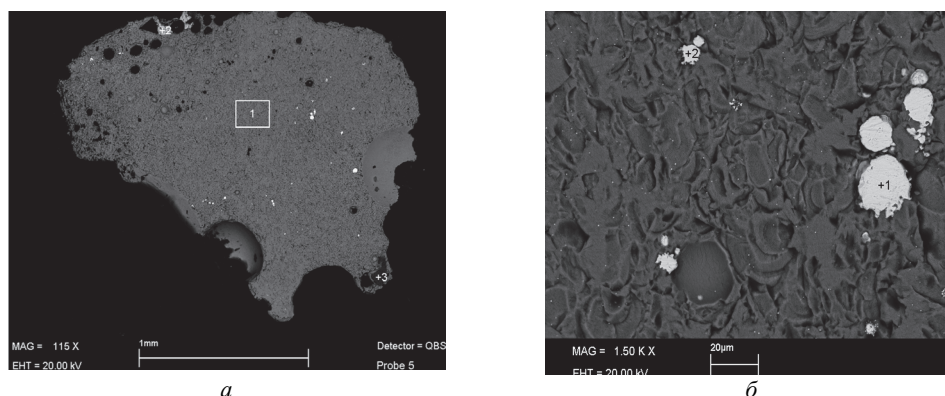


Рис. 4. Шлакоподібний уламок, складений гомогенним склом:

а – загальний план, гомогенне скло – сірий колір, самородне залізо – білий; *б* – збільшена ділянка сферули, хондрули самородного заліза білого кольору. Трубка “Карпінська-1”. BSE-зображення.

На рис. 5 показано шлакоподібну частинку, складену склом з нерівномірним вмістом скелетних кристалів ульвошпінелі. Нижня права частина складена гомогенним склом, інший об'єм виповнений симплектитом скла і кристалів ульвошпінелі. Склад скла з ділянки, складеної гомогенним склом, аналогічний площинному аналізу ділянки, виповненої симплектитом. Очевидно, у розплавленому стані скло мало однорідний склад, а процес утворення кристалічної фази є дуже нестабільним і реагує на зміни фізичних умов навіть у межах одного зерна.

Своєрідні частки з трубки “Карпінська-1”, що складені вюститом з вкрапленням самородного заліза (верхня частина, ясно-сірий колір – вюстит, білий колір – самородне залізо), показані на рис. 6. Дві сферули, зображені в нижній частині рис. 6, мають різне співвідношення кристалічної рудної фази (армоколіт, пірофаніт) та аморфної (скло).

Зазначимо, що сферули та шлакоподібні частинки з трубки “Карпінська-1” мають близький склад, проте для внутрішньої будови характерний різний ступінь кристалізації скла від повністю аморфного до такого, де вміст аморфної фази не перевищує 20 %. Тільки тут виявлено шлакоподібні частки, складені вюститом і самородним залізом, хоча загалом їх можна порівнювати із залізо-вюстит-магнетитовими сферулами, що досить часто трапляються в різних регіонах в експлозивних та інших типах порід.

Якутська алмазоносна провінція. У роботі використано матеріал, представлений великою кількістю металевих (залізних), силікатних і залізо-силікатних сферул із нижньоюрських відкладів району р. Нижня Куаналка. На жаль, проба була у вигляді моноконцентрату; як наслідок, нема даних реального співвідношення різних типів сферул з вмісними породами та супутньою мінералізацією.

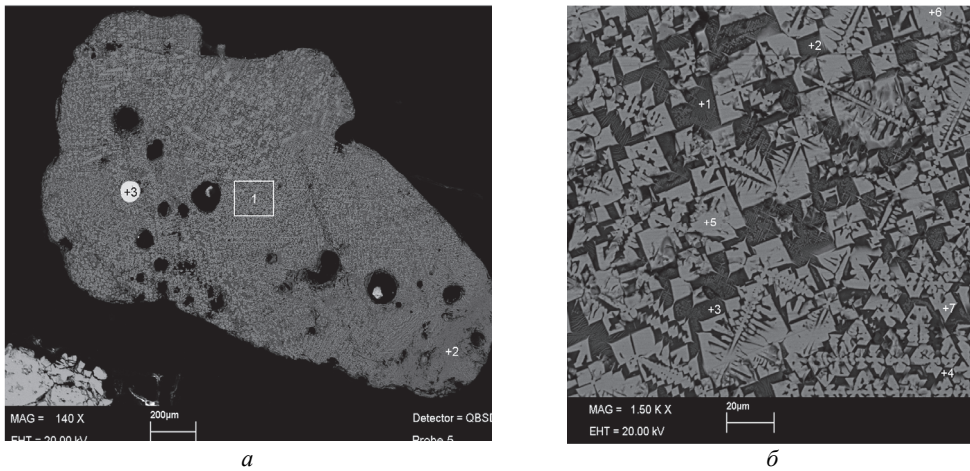


Рис. 5. Шлакоподібна частинка, складена симплектитом з високотитанового скла (а) та скелетних кристалів ульвошпінелі (б). Трубка “Карпінська-1”. BSE-зображення.

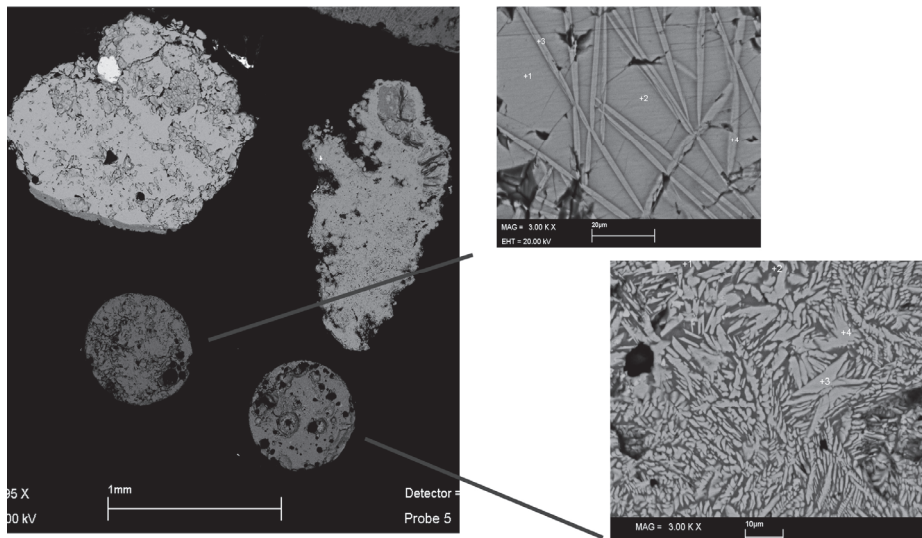


Рис. 6. Шлакоподібні частинки (верхня частина рисунка), складені вюститом (ясно-сіре) з вкрапленням самородного заліза (біле). Нижня частина рисунка: сферули з армоколітом (ліве зерно) та ільменітом (праве зерно). Трубка “Карпінська-1”. BSE-зображення.

Досліджені сферули представлені винятково гомогенним склом (рис. 7). Однак вони можуть бути як одно-, так і двофазовими. Ядро двофазових сферул складене самородним залізом і може мати різний розмір щодо загального об'єму. Переважно воно сферичне, може мати еліптичну, неправильну форму, трапляються здвоєні ядра.

Характерною особливістю сферул є нерівномірний розподіл у них вмісту заліза (табл. 2). На рисунках можна спостерігати ділянки світлішого кольору, де вміст заліза сягає 55 %. Складається враження, що підвищений вміст заліза просторово пов'язаний з хондрулами самородного заліза.

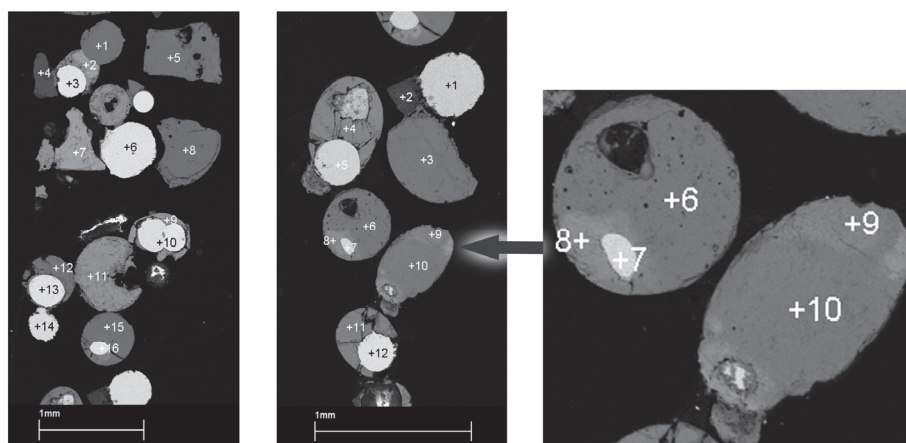


Рис. 7. Внутрішня будова сферул з Якутської алмазонасної провінції, р. Нижня Куанапка, нижня юра. BSE-зображення.

Таблиця 2

Склад скла у сферулах Якутської алмазонасної провінції
(у перерахунку на 100 мас. %)

Номер аналізу	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
6	25,61	32,17	5,54	1,16	10,76	13,36	3,42	2,68	1,35	3,94
8	11,71	17,76	2,94	0,76	55,18	6,59	1,68	1,11	0,59	1,68
9	18,11	23,70	4,22	3,05	31,86	11,24	2,67	1,6	1,02	2,54
10	24,34	31,31	5,30	2,04	12,56	14,07	3,44	2,32	1,00	3,61

Якщо це так, то можна зробити висновок, що скляна і металева фази перебувають у нерівноважному стані або принаймні були на певному етапі їхнього формування. Це свідчить про відокремленість фаз на первинному етапі. У перемішаному стані метал і скло перебували нетривалий час, безпосередньо вже у процесі формування сферули.

Наголосимо, що взагалі залізо є найбільш нестабільним компонентом складу скла ТМЗС-СФ і, як з'ясовано нижче, від його вмісту залежить характер кристалізації рудної фази. Таку поведінку оксидів заліза можна пояснити на підставі його хімічних властивостей. Залізо є найбільш електронегативним елементом у складі ТМЗС-СФ, воно може існувати тут одночасно у відновленому й окисненому стані, і тому буде передусім реагувати на зміну окисно-відновних умов.

Наприклад, у разі підвищення активності кисню самородне залізо переходить у оксидний стан і формуватиме навколо залізних ядер ореол з підвищеним вмістом заліза – таке ми спостерігали у сферулах з Якутського регіону. Це припущення підтверджене фактом пропорційного зменшення вмісту всіх елементів за умов збільшення вмісту оксидів заліза.

Флішодна товща Скибової зони Карпат (св. Бориня-3). З'ясовано, що концентрація сферул цього типу в породах регіону є незначною, однак досить постійною. Шлакоподібні частинки тут переважають над сферичними утвореннями. Досліджено три частинки, які мали різну внутрішню будову (рис. 8).

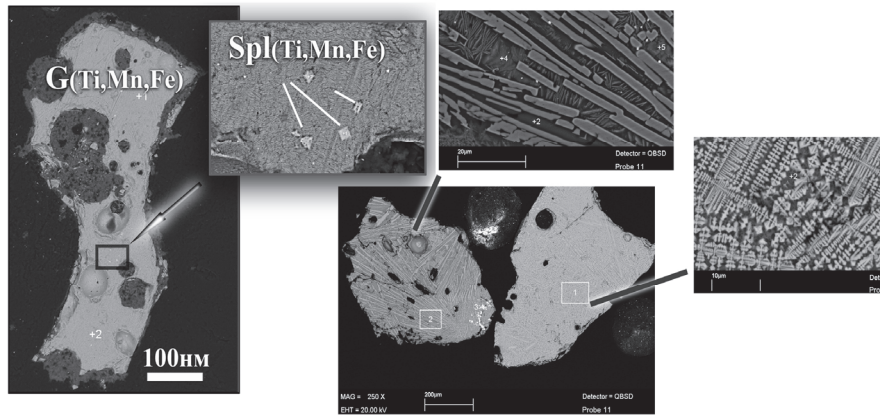


Рис. 8. Будова шлакоподібних частинок з високотитанового скла, палеогенові відклади Скибової зони Карпат:

a – уламок, складений гомогенним склом; *b* – уламки, складені симплектитом з добре вираженою кристалічною фазою (ліве зерно – рутил, праве – ульвошпінель). BSE-зображення.

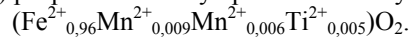
На рис. 8, *a* зображено уламок ТМЗС-СФ, складений практично гомогенним склом. На межі роздільної здатності приладу можна розрізнити поодинокі включення кристалічної фази (ульвошпінель). На рис. 8, *b* уламки складені симплектитом з добре вираженою кристалічною фазою – рутилом (ліве зерно), ульвошпінеллю (праве зерно). Отже, загальний характер внутрішньої будови ТМЗС-СФ з Карпатського регіону виявляє певне різноманіття. Подібну ситуацію ми також можемо спостерігати у сферулах і шлакоподібних частинках з трубки “Карпінська-1”.

Склад ТМЗС-СФ. Внутрішню будову і склад сферул вивчали за допомогою мікрозондового та рентгеноструктурного аналізів. Інструментальні дослідження сферул виконані в лабораторії мікрозондового аналізу Гейдельберзького університету (ФРН) (аналітик О. Варичев), а рентгеноструктурні дослідження – у лабораторії геологічного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка.

Як зазначено вище, за складом сферули цього типу здебільшого є двофазовими – мають силікатну основну масу, що містить хондрули самородного заліза.

Самородне залізо в сферулах може бути у вигляді дрібних вкраплень (розміром від 1–2 нм до 1 мм) або заповнювати ядра кульок. Основними ізоморфними домішками в ньому є Cu (0,33–1,99 %), Ti (0,92–1,41), Mn (0,13–0,52), Ni (0,37–2,89), Cr (0,24–0,40 %). За результатами мікрозондового аналізу (табл. 3) розраховано кристалохімічну формулу самородного заліза: $(\text{Fe}^{2+}_{0,98}\text{Ti}^{4+}_{0,003}\text{Ni}^{2+}_{0,003}\text{Cu}^{2+}_{0,002}\text{Mn}^{2+}_{0,001})_{0,99}$.

Вюстит простежено у вигляді ізометричних зерен розміром 1–2 нм. У всіх пробах виявлено домішку Mn^{2+} , вміст якої коливається від 0,15 до 2,16 мас. %. У пробі 4-2/7 визначено домішку Ti^{4+} 2,61 мас. %, а в пробі 5-1/2 – 2,64 мас. %. За результатами мікрозондового аналізу (табл. 4) розраховано таку кристалохімічну формулу мінералу:



Зазначимо, що в земній корі вюстит утворюється в різко відновних умовах.

Ільменіт у сферулах є у вигляді витягнутих до голчастих індивідів розміром від 20 до 80 нм, а також у зростках з армоколїтом (див. рис. 3). Зважаючи на ідіоморфні виділення ільменіту, можна стверджувати про його первинне утворення, на відміну від армоколїту, який є ксеноморфним і разом зі склом заповнює матрицю сферули.

Таблиця 3
Хімічний склад (мас. %) та формульні коефіцієнти самородного заліза зі сферул

Компо- ненти	Номер проби					
	1-1	1-2	5-2		5-5	8-2
	1	10	1	2	2	3
Ca	0	0,22	0	0	0	0
Ti	0	1,41	0,45	1,31	0	0
Mn	0,52	0,33	0,13	0,46	0	0
Fe	99,48	98,04	99,08	97,82	95,12	100
Cu	0	0	0,33	0,41	1,99	0
Ni	0	0	0	0	2,89	0
Cr	0	0	0	0	0	0
Σ	100	100	99,99	100	100	100
Ca	0	0,003	0	0	0	0
Ti	0	0,016	0,005	0,015	0	0
Mn	0,0053	0,003	0,001	0,005	0	0
Fe	0,9947	0,977	0,991	0,976	0,950	1
Cu	0	0	0,003	0,004	0,018	0
Ni	0	0	0	0	0,030	0
Cr	0	0	0	0	0	0
Σ	0,9947	1	1	1	1	1

Компо- ненти	Номер проби					
	8-2					11-1
	6	10	13	14	16	3
Ca	0	0	0	0	0	0
Ti	0	0	0	0	0	0,92
Mn	0	0	0	0	0	0
Fe	100	100	99,6	99,79	100	98,71
Cu	0	0	0	0	0	0
Ni	0	0	0	0	0	0,37
Cr	0	0	0,4	0,21	0	0
Σ	100	100	100	100	100	100
Ca	0	0	0	0	0	0
Ti	0	0	0	0	0	0,011
Mn	0	0	0	0	0	0
Fe	1	1	0,996	0,998	1	0,986
Cu	0	0	0	0	0	0
Ni	0	0	0	0	0	0,004
Cr	0	0	0,004	0,002	0	0
Σ	1	1	1	1	1	1

Примітка: проби 1-1, 1-2 – Щорсівська ділянка Кіровоградського блока; 5-2, 5-5 – трубка “Карпінська-1”, Архангельська алмазоносна провінція; 8-2 – Якутська алмазоносна провінція, район р. Нижня Куанакка; 11-1 – Скибова зона Карпат, Турківський р-н, св. Бориня-3.

В ільменіті зі сферул переважає пірофанітова компонента. У мінералі зі сферул з кімберлітів Щорсівської ділянки та трубки “Карпінська-1” вміст Mn^{2+} коливається від 18,41 до 24,71 мас. %, що не характерно для ільменіту з кімберлітів, лампроїтів і мантійних ксенолітів (табл. 5). За результатами мікрозондового аналізу розраховано кристалохімічну формулу мінералу: $(Mn^{2+}_{0,48}Fe^{2+}_{0,33}Mg^{2+}_{0,16})_{0,97}Ti^{4+}_{1,01}O_3$.

Таблиця 4

Хімічний склад (мас. %) та формульні коефіцієнти вюститу зі сферул

Компо- ненти	Номер проби								
	4-2		5-1		5-5			8-2	
	7	2	1	3	4	2	7	9	11
FeO	90,18	91,13	99,34	93,77	94,67	91,89	99,16	93,04	98,95
MgO	1,14	0,43		0,73	0,94	0	0	0,2	0
MnO	1,46	1,23	0,42	0,15	0,32	1,34	0,69	2,16	0,4
TiO ₂	2,61	2,64							0,12
ZnO	0,13	0							
V ₂ O ₅				0,47				2,15	
Cr ₂ O ₃						1,02			
Σ	95,52	95,43	99,76	95,12	95,93	94,25	99,85	97,55	99,47
Fe	0,916	0,9309	0,996	0,975	0,979	0,97	0,993	0,943	0,994
Mg	0,021	0,0078		0,014	0,017	0	0	0,004	0
Mn	0,015	0,0127	0,004	0,002	0,003	0,014	0,007	0,022	0,004
Σ	0,951	0,9515	1	0,99	1		1	0,969	0,998
Ti	0,024	0,0243							0,001
Zn	0,001								
V				0,004					
Cr						0,01		0,021	
Σ	0,025	0,0243		0,004		0,01			0,001

П р и м і т к а: проби 4-2, 5-1, 5-5 – трубка “Карпінська-1”; 8-2 – район ріки Нижня Куанапка, Якутська алмазонасна провінція.

Таблиця 5

Хімічний склад (мас. %) та формульні коефіцієнти ільменіту зі сферул

Компо- ненти	Номер проби							
	1-2			1-3			5-7	
	7	8	9	4	5	6	3	4
FeO	12,46	12,67	12,89	12,8	11,83	12,25	25,01	25,54
MgO	4,67	4,48	4,13	4,46	4,45	4,26	3,60	3,70
MnO	24,14	24,01	24,71	24,20	23,17	23,56	18,40	18,41
TiO ₂	55,52	56,17	55,26	54,61	52,29	51,84	49,75	50,40
Σ	96,79	97,33	96,99	96,07	91,74	91,91	96,76	98,05
Fe	0,258	0,26	0,266	0,268	0,259	0,268	0,538	0,542
Mg	0,171	0,164	0,163	0,166	0,173	0,166	0,138	0,14
Mn	0,506	0,5	0,517	0,513	0,513	0,523	0,401	0,396
Σ	0,935	0,924	0,947	0,946	0,945	0,957	1,076	1,077
Ti	1,033	1,038	1,027	1,027	1,028	1,021	0,962	0,961

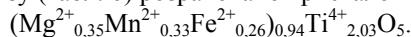
П р и м і т к а: проби 1-2, 1-3 – Щорсівська ділянка Кіровоградського блока; 5-7 – трубка “Карпінська-1”.

Армолколіт (Mg,Fe)Ti₂O₅ у сферулах трапляється у вигляді ідіоморфних, витягнутих до голчастих індивідів розміром 20–60 нм у гетерогенному склі, а також у зростках з ільменітом, де утворює зерна неправильної форми, які виповнюють разом зі склом матрицю мікросферули.

Уперше армолколіт знайдений у Морі Спокою на Місяці 1969 р. [15]. Пізніше його виявили в багатих на Ti базальтових породах, вулканічних лавах, у земних ударних кра-

терах (утворює скелетні кристали в склі зювітів з уламків імпактних кратерних структур), а також у вигляді включень у вуглистих хондритах. Зрідка є в гранітних пегматитах та ультраосновних породах, у лампроїтах і кімберлітах. Діагностували цей мінерал за результатами рентгеноструктурного та мікрозондового аналізу.

Армолколіт зі сферул має концентрацію домішки Mn^{2+} до 12,42 мас. %. За результатами мікрозондового аналізу (табл. 6) розраховано кристалохімічну формулу мінералу:



Таблиця 6

Хімічний склад (мас. %) та формульні коефіцієнти армолколіту зі сферул

Компоненти	Номер проби				
	1-2			5-6	
	4	5	6	3	4
FeO	6,01	6,09	6,03	11,03	10,27
MgO	5,79	5,72	5,89	6,35	6,08
MnO	8,32	8,26	8,60	11,92	12,42
TiO ₂	73,29	74,73	75,56	63,37	60,75
Σ	93,41	94,80	96,08	92,67	89,52
Fe	0,192	0,191	0,187	0,372	0,359
Mg	0,330	0,321	0,326	0,381	0,379
Mn	0,269	0,262	0,270	0,407	0,440
Σ	0,791	0,774	0,783	1,160	1,178
Ti	2,105	2,113	2,108	1,920	1,911

Примітка: проба 1-2 – Щорсівська ділянка; 5-6 – трубка “Карпінська-1”.

Ульвошпінель $Fe_2^{2+}TiO_4$ виявлено в трьох пробах у вигляді скелетних кристалів, що свідчить про швидку розкристалізацію мінералу за умов різкого охолодження розплаву. Особливістю хімічного складу дослідженої ульвошпінелі є вміст домішки Mn^{2+} до 15,42 мас. %. За результатами мікрозондового аналізу (табл. 7) розраховано кристалохімічну формулу мінералу: $(Fe^{2+}_{1,10}Mn^{2+}_{0,45}Mg^{2+}_{0,26})_{1,82}(Ti^{4+}_{0,99}Al^{3+}_{0,13})_{1,12}O_4$.

Рутил зі сферул утворює витягнуті до голчастих індивіди розміром від 20 до 100 нм у скляній матриці. Головними ізоморфними домішками в мінералі є Fe^{2+} , вміст якого коливається від 9,97 до 12,31 мас. %, і Mn^{2+} , вміст якого становить 9,20–9,66 мас. %. За результатами мікрозондового аналізу (табл. 8), кристалохімічна формула рутилу із мікросферул така: $(Ti^{4+}_{0,86}Fe^{2+}_{0,14}Mn^{2+}_{0,12}Cr^{3+}_{0,06})_1$.

Силікатна частина сферул представлена симплектитом з аморфного силікатного скла, насиченого оксидами металів, і кристалічною складовою, яка утворена головно оксидами титану, мангану і заліза. Очевидно, що утворення кристалічної фази в ТМЗС-СФ пов'язане з процесами розпаду в розплаві на завершальних етапах застигання. На формування гомогенного або гетерофазового скла, найімовірніше, впливає температурний режим, тобто швидкість охолодження. Отже, початковий склад розплаву відповідатиме складу гомогенного скла, він також відповідатиме площинному аналізу і може бути розрахований аналітично з огляду на склад кристалічної та аморфної фаз і їхнього кількісного співвідношення. Порівняння такого первинного хімічного складу скла наведено у табл. 9.

Наведені дані свідчать, що склад “первинного” розплаву є досить консервативним, враховуючи, що об'єкти зібрані в різних регіонах світу, а також те, що скло загалом може давати розчини вільного складу, на відміну від мінералів і гірських порід.

Таблиця 7

Хімічний склад (мас. %) та формульні коефіцієнти ульвошпінелі зі сферул, проба 5-4, трубка "Карпінська-1"

Компоненти	5-4		
	5	6	7
FeO	38,000	38,550	37,700
MgO	4,790	4,921	4,709
MnO	15,420	14,340	15,120
Al ₂ O ₃	3,404	3,410	3,113
TiO ₂	38,380	38,090	38,980
Cr ₂ O ₃	0	0,684	0,372
Σ	100	100	100
Fe	1,098	1,113	1,088
Mg	0,247	0,253	0,242
Mn	0,451	0,419	0,442
Σ	1,797	1,786	1,772
Al	0,139	0,139	0,127
Ti	0,998	0,989	1,011
Cr	0	0,019	0,010
Σ	1,136	1,147	1,148

Таблиця 8

Хімічний склад (мас. %) та формульні коефіцієнти рутилу зі сферул, проба 11-3, св. Бориня-3, Скибова зона Карпат

Компоненти	11-3	
	7	8
FeO	9,97	12,31
MgO	0,40	0,36
MnO	9,20	9,66
TiO ₂	76,67	73,08
Cr ₂ O ₃	0,55	0,55
Σ	96,79	95,96
Fe	0,125665	0,158886
Mg	0,008988	0,008283
Mn	0,117452	0,126287
Cr	0,006553	0,006710
Ti	0,869033	0,848239
Σ	1,127691	1,148406

Таблиця 8

Склад розплаву, з якого були сформовані ТМЗС-СФ (у перерахунку на 100 %)

Район, проба	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Кіровоградсько-Смілянське поле	17,89	40,10	5,41		14,36	12,58	6,29	0,85	1,31	1,21
Щорсівська ділянка	16,62	44,37	2,11		7,47	14,28	2,93	9,76	1,64	0,83
Трубка "Мрія", сферули з гомогенного скла	18,71	39,12	2,76		12,30	13,09	2,27	8,84	0,86	2,06
	19,27	39,87	2,95		10,25	12,98	2,44	9,18	1,07	1,99
	18,56	41,06	2,83		9,46	13,57	2,29	9,34	0,84	2,05
	18,49	39,18	2,84		12,82	12,86	2,27	8,97	0,82	1,75
	18,44	39,04	2,86		12,63	13,12	2,30	8,91	0,80	1,90
	18,40	41,91	3,06		8,77	13,39	2,37	9,51	0,80	1,80
	17,64	38,47	2,67		14,39	13,02	2,13	8,96	0,79	1,93
Свердловина Бориня-3	27,46	27,11	4,98	10,88		19,10		6,62	1,22	2,13
	26,41	28,23	5,03	10,38		19,35		6,82	1,26	1,90
	20,90	23,75	3,60		32,80	11,33	0,19	3,52	0,71	2,90
	23,89	40,92	6,22		9,29	10,22	0,19	2,61	0,37	6,04
A-693/2	20,99	31,57	5,27	15,25		18,80	2,84	0,87	1,86	2,22
Трубка "Карпінська-1"	26,92	28,22	5,67		16,93	11,64	4,19	1,06	2,59	2,51
	17,76	28,94	5,72		27,34	12,25	3,60	0,28	1,97	1,89
	17,47	32,38	5,80		21,99	13,50	4,30	0,36	1,81	2,04

Закінчення табл. 8

Район, проба	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Трубка "Карпінська-1"	13,01	48,96	2,09		7,86	13,35	3,32	10,58	0,14	0,38
	14,07	40,17	1,89		17,18	13,66	2,39	8,71	0,46	1,08
Нижньорузькі відклади, р. Нижня Куонапка, Якутська провінція	23,31	31,78	5,06		12,43	16,04	3,30	2,12	1,01	3,02
	23,12	38,77	6,11		8,26	12,91	3,80	2,40	1,03	3,24
	27,10	29,60	5,21		5,15	21,47	2,80	1,60	3,33	3,39
	23,91	34,79	5,51		10,03	13,39	3,74	2,66	1,08	3,62
	25,43	37,56	5,93		6,00	12,84	3,69	2,38	1,55	4,45
	22,86	30,90	4,74		14,37	16,04	3,08	2,03	0,88	2,90
	23,95	34,04	5,23		10,67	14,51	3,38	2,21	1,16	3,65
	20,52	41,15	6,40		11,11	11,97	3,82	2,46	0,61	1,85
	20,89	23,13	4,74		31,08	12,52	2,54	1,63	0,80	2,25
	25,61	32,17	5,54		10,76	13,36	3,42	2,68	1,35	3,94
	11,71	17,76	2,94		55,18	6,59	1,68	1,11	0,59	1,68
	18,11	23,70	4,22		31,86	11,24	2,67	1,60	1,02	2,54
	24,34	31,31	5,30		12,56	14,07	3,44	2,32	1,00	3,61
23,31	31,48	5,38		13,54	13,92	3,39	2,06	1,07	3,06	

У ТМЗС-СФ, що містять кристалічну (рудну) фазу, у складі скла можна простежити закономірне підвищення вмісту елементів, яких нема у складі новоутворених мінералів. Зростає вміст кремнезему, кальцію та лужних елементів. Зміни складу скла ТМЗС-СФ унаслідок кристалічної диференціації добре проілюстровано на діаграмі (рис. 9).

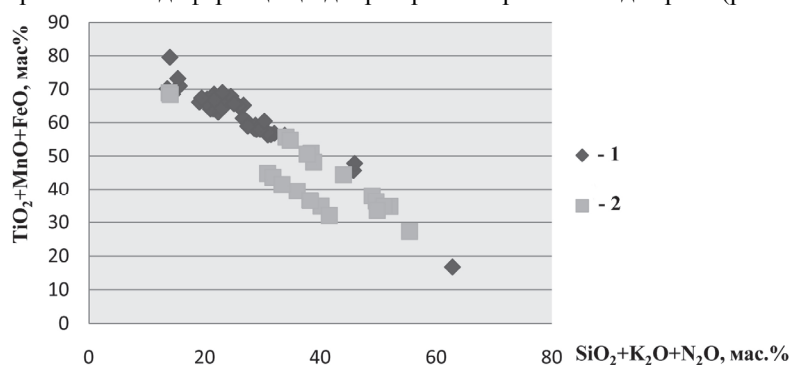


Рис. 9. Первинний склад ТМЗС-СФ (1) і склад їхнього залишкового скла (2) у координатах (SiO₂+Na₂O+K₂O)–(TiO₂+MnO+FeO).

Закономірно, що вміст лужних елементів прямо пропорційно пов'язаний з вмістом SiO₂, це стосується також алюмінію (рис. 10). Вміст кальцію теж зростає зі збільшенням вмісту кремнезему, проте в цьому випадку вираженого тренду ми не спостерігаємо. Загалом концентрація кальцію має досить хаотичний розподіл відносно інших елементів, не виявляє певних закономірностей, окрім здатності утворювати два окремі поля на діаграмах (рис. 11), відповідно, з більшим і меншим вмістом кальцію.

Магній у ТМЗС-СФ, подібно до кальцію, не виявляє визначених закономірностей концентрації. Значення його вмісту в проаналізованих зірцях можуть коливатись у межах 0–6,29 %.

На рис. 12, *a* добре видно, що магній, незалежно від концентрації титану, мангану й заліза, може набувати різних значень вмісту; подібну ситуацію щодо кальцію можна бачити на рис. 12, *б* (два окремі поля зумовлені дискретним характером вмісту кальцію). Найбільший вміст магнію визначений у єдиному проаналізованому зразці з експлозивних утворень Кіровоградсько-Смілянського поля (Кіровоградський блок щита).

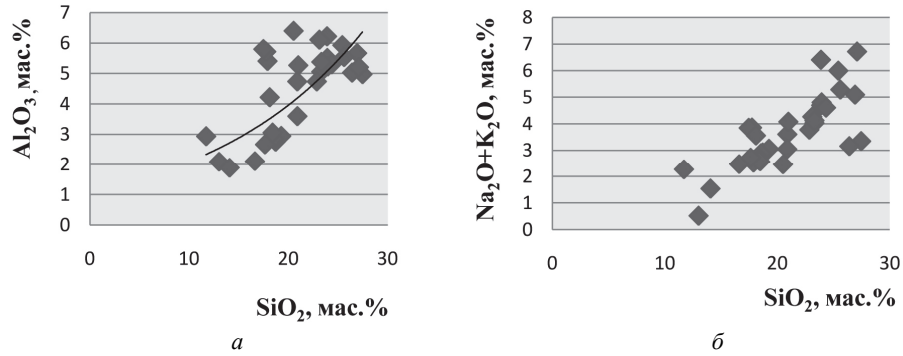


Рис. 10. Залежність вмісту алюмінію (*a*) і лужних елементів (*б*) від вмісту кремнезему у склі ТМЗС-СФ.

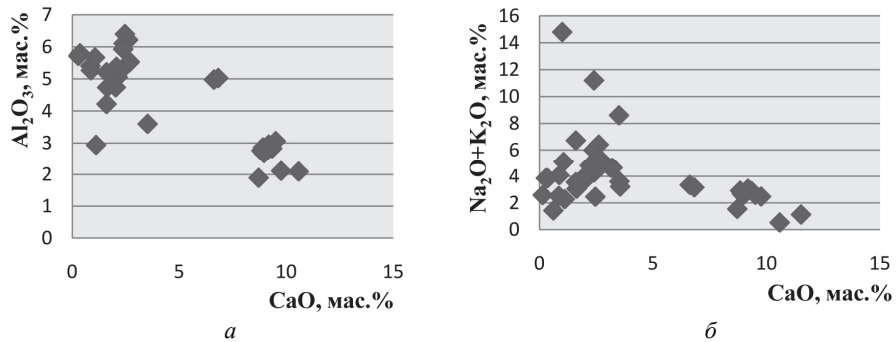


Рис. 11. Характер розподілу кальцію відносно алюмінію (*a*) і лужних елементів (*б*) у склі ТМЗС-СФ.

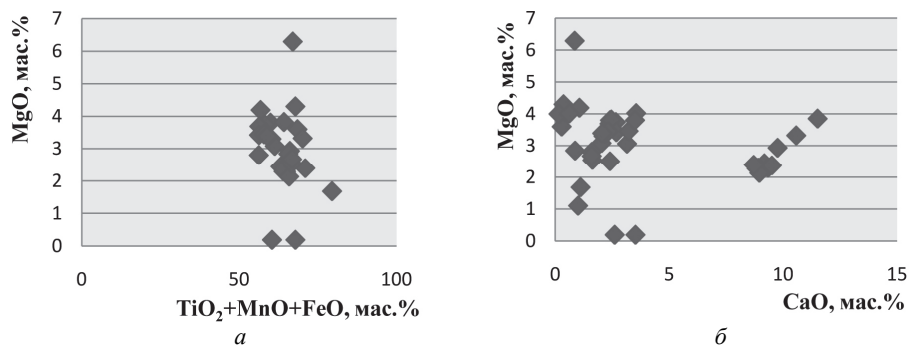


Рис. 12. Характерний незакономірний розподіл вмісту магнію відносно суми Ті, Мн й Fe (*a*) та кальцію (*б*) у склі ТМЗС-СФ.

Особливістю складу ТМЗС-СФ є порівняно витримане значення суми вмісту титану, мангану й заліза. Зменшення вмісту Ti компенсоване збільшенням вмісту мангану й заліза (рис. 13), унаслідок цього сумарне значення коливається в межах 60–70 %. Значення суми цих елементів виявляє чіткий зворотно-пропорційний тренд щодо вмісту кремнезему не тільки у випадках, коли маємо вміст кристалічної фази, що супроводжується залишковим збільшенням вмісту кремнезему, а й у первинному складі скла (рис. 14).

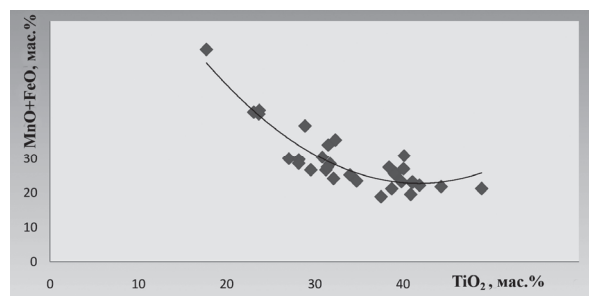


Рис. 13. Розподіл вмісту Ti, Mn й Fe в координатах TiO_2 –(MnO+FeO) у склі ТМЗС-СФ.

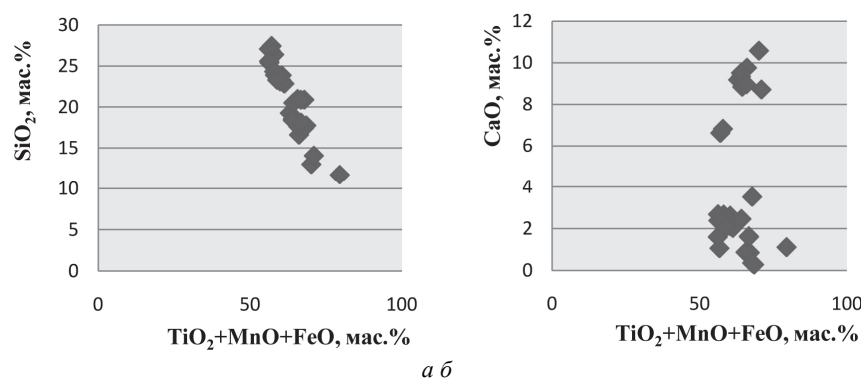


Рис. 14. Залежність між вмістом суми $TiO_2+MnO+FeO$ та кремнеземом (а) і кальцієм (б) у склі ТМЗС-СФ.

На діаграмі $(TiO_2+MnO+FeO)$ –CaO добре видно, що сума оксидів титану, мангану й заліза коливається в обмеженому діапазоні, а за вмістом кальцію усі сферули можна розділити на дві основні групи зі значенням вмісту 1–3 та 9–10 %.

Досить проблематичне сьогодні питання походження розплаву відповідного складу, з якого саме утворились ТМЗС-СФ. У цій проблемі треба усвідомлювати, що є обмежена кількість прямих даних про мінеральний склад глибинних сфер Землі й усі уявлення ґрунтуються на різних теоретичних інтерполяціях. Комплекс даних свідчить, що ТМЗС-СФ мають дуже глибинне мантієне походження, імовірно, більш глибинне, ніж розплави кімберліт-лампроїтового складу [18]. Розплав такого типу за специфікою хімізму не можна трактувати як результат часткового плавлення відомих мантієних порід еклігітового чи перидотитового парагенезису. У разі повної кристалізації розплаву, що відповідає складу скла ТМЗС-СФ, повинна утворитись порода, складена головно з оксидів титану, мангану й заліза та невеликої кількості титанового силікату типу гранату – шорло-

міту. Даних про знахідки порід подібного типу серед мантійних ксенолітів нема. Є поодинокі визначення скла з підвищеним вмістом титану (до 10 %) в алмазонасних лампроїтах Австралії [5].

Отже, завдання з виявлення джерела відповідного розплаву ускладнене. Можливим механізмом утворення розплаву з високим вмістом тугоплавких компонентів може бути ліквідаційне розщеплення. У природі відомі явища розщеплення силікатних розплавів на рідину, збагачену алюмінієм і кальцієм, з одного боку, і збагачених залізом, – з іншого. Подібне явище зафіксоване у склі, що асоціює з самородним залізом у базальтах Хангтукунської інтрузії [12]. Проте в описаних випадках не спостерігають екстремальних показників вмісту титану й мангану. Можливе ліквідаційне походження можуть мати сферичні включення у ТМЗС-СФ, складені серицитовим агрегатом у випадку, якщо він був розвинутий по первинному склу. Є також приклад ліквідації у склі на кальцій-силікатну і суттєво рудну складові у сферулах.

Найлогічнішим серед імовірних теоретичних варіантів є можливість виникнення такого розплаву в зоні окиснення розплавленого заліза, що містить домішки Si, Mn й Ti. Існування подібних розплавів підтверджене знахідками сферул, складених феросиліцієм [7], і різноманітних силіцидів серед мінералів мантійного генезису [20]. Подібний механізм широко використовують в індустріальних процесах для очищення сталі. Саме домішки титану, мангану та їхніх силіцидів застосовують у виробництві високоякісних сортів заліза для виведення з розплаву шкідливих домішок. Використання продувки воднем у металургії також веде до очищення заліза від усіх домішок (у тім числі титану й мангану) [8]. Наявність водню визначена в усіх ендегенних сферулах, у ТМЗС-СФ зокрема [4]. Як бачимо, дуже ймовірний природний процес за характером наближений до пірометалургійного, унаслідок якого в системі відбувається розділення на дві фази: з одного боку, – металева, складена чистим залізом, з іншого, – силікатно-окисна з оксидами металів, що мають більшу щодо заліза здатність до окиснення. Серед досліджених взірців частина представлена стовідсотковим залізом (роздільна здатність приладу – 0,2 %). У значній кількості (1–2 %) можуть бути більш електронегативні елементи – Ni, Cr та Cu. Зазначимо, що збільшення вмісту нікелю, який накопичується в залізі таким способом, може хибно свідчити про його космогенне походження. Склад розплаву, з якого утворюються ТМЗС-СФ, є досить сталим у різних структурах і регіонах, що свідчить на користь дуже подібних, хімічно детермінованих процесів, а не фізичних, яким є плавлення. Запропонований процес повністю задовольняє цю вимогу.

Отже, силікатний розплав з високим вмістом титану може утворюватися на межі оксидної й металевої геосфер у масштабах будови Землі загалом або локально в разі ін'єкції металевих розплавів на неглибокі рівні, для яких характерне збільшення активності кисню. Опосередкованим свідченням існування трансмантійних розплавів, збагачених Ti й Fe, може бути наявність мантійного титан-залізного метасоматозу [14]. Зазначимо, що запропонована модель перебуває на стадії розробки. Сьогодні важко пояснити, як співвідносяться ТМЗС-СФ і супутня самородна мінералізація: алмаз, самородні метали і сплави – цинку, міді, олова, свинцю та ін. У питаннях, що стосуються походження сферул, ми переміщуємося на інший інформативний рівень. Хімізм мінералів земної кори і певної частини мантії, побудований на кисневих сполуках, взаємодія і рух речовини вивчений практично, створено відповідні теоретичні й експериментальні моделі. На глибинному рівні ми переходимо в зону безкисневих сполук (карбідів, нітридів, силіцидів, можливо, фосфідів, гідридів, вуглеводнів, самородних елементів [21]), багато

з яких може бути стійкими за умов ультрависокого тиску. За наявними даними, структура глибинних частин не є однорідною; вочевидь, це середовище має свої специфічні особливості руху і взаємодії речовини. Вони можуть мати певне віддзеркалення на геологічних (у тім числі рудогенних) процесах менш глибинних рівнів і на денній поверхні включно у вигляді вибухової діяльності. Запропонований погляд на можливий механізм утворення розплавів, збагачених титаном і манганом, досить гармонійно поєднується з теорією В. Ларіна [8] про гідридну будову Землі.

1. Алмаз из импактитов Западной (Белиловской) астроблемы / С. Н. Цымбал, В. Н. Квасница, Ю. С. Цымбал, Э. В. Мельничук // Минерал. журн. – 1999. – Т. 21, № 2/3. – С. 45–52.
2. Алмазоносные формации и структуры юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы. Опыт минерагении алмаза / Г. М. Яценко, Д. С. Гурский, Е. М. Сливко [и др.]. – Киев : УкрГГРИ, 2002. – 331 с.
3. Бекеша С. Особливості морфології та внутрішньої будови мікросферул України / С. Бекеша, І. Яценко // Мінерал. зб. – 2010. – № 60, вип. 2. – С. 89–96.
4. Братусь М. Д. Состав флюидных включений в закаленных частицах из взрывных кольцевых структур и кимберлитовых трубок / М. Д. Братусь, В. И. Татаринцев, Б. Э. Сахно // Геохимия. – 1987. – № 11. – С. 1563–1568.
5. Джейс А. Кимберлиты и лампроиты Западной Австралии / А. Джейс, Дж. Луис, К. Смит. – М. : Мир, 1989. – 430 с.
6. Кисин А. Ю. Необычные структуры на площади Уфимского плато / А. Ю. Кисин // Тр. Ин-та геологии и геохимии им. акад. А. Н. Заварицкого. – Екатеринбург : ИГГ УрО РАН, 2000. – Вып. 147. – С. 32–33.
7. Лазаренко Є. К. Мінералогія Поділля / Є. К. Лазаренко, Б. І. Сребродольський. – Львів : Вид-во Львів. ун-ту, 1969. – 348 с.
8. Ларин В. Н. Наша Земля (происхождение, состав, строение и развитие изначально гидридной Земли) / В. Н. Ларин. – М. : Агар, 2005. – 242 с.
9. Маршинцев В. К. Природа сфероидных образований в кимберлитах. Следы космических воздействий на Землю / В. К. Маршинцев. – Новосибирск : Наука, 1990. – С. 45–57.
10. Минеральные индикаторы эндогенной активности в осадочном чехле северо-запада Русской платформы / Е. Г. Панова, А. П. Казак, С. Ю. Енгальчев, В. Ф. Сапега // Минеральные индикаторы литогенеза : Рос. совещ. с междунар. участием : материалы. – Сыктывкар : Геопринт, 2011. – С. 242–244.
11. Особливості хімічного складу силікатних мікросферул з експлозивних та вулканогенно-осадових формацій України / С. Бекеша, І. Яценко, Н. Білик [та ін.] // Мінерал. зб. – 2011. – № 61, вип. 12. – С. 134–145.
12. Рябов В. В. Самородное железо сибирских траппов / В. В. Рябов, А. Л. Павлов, Г. Г. Лопатин // Тр. Ин-та геологии и геофизики. – Новосибирск : Наука, 1985. – Вып. 630. – 169 с.
13. Сандиминова Е. И. Магнитные сферулы из вулканогенных пород Курильских островов и Южной Камчатки / Е. И. Сандиминова, С. Ф. Главатских, С. Н. Рычагов // Вестн. КРАУНЦ наук о Земле. – 2003. – № 1. – С. 135–139.

14. Соловова И. П. Мантийные магмы и флюиды по результатам изучения включений в минералах : автореф. дисс. ... д-ра геол.-мин. наук / Соловова Ирина Петровна. – М., 2004.
15. Фрондел Д. Минералогия Луны / Д. Фрондел. – М. : Мир, 1978. – 334 с.
16. Хисина Н. Р. Химическая нанонеоднородность и фазовый состав Ti-Fe-Mn силикатных микросферул из протолочек шахтных геологических проб (золотое месторождение Келлям) / Н. Р. Хисина, Р. Вирт // Федоровская сессия 2010 : Междунар. науч. конф. : материалы. – СПб., 2010. – С. 62.
17. Шафрановский Г. И. Сфероиды из пород кимберлитовой трубки Катока (СВ Ангола) / Г. И. Шафрановский, В. Н. Зинченко // Федоровская сессия 2010 : Междунар. науч. конф. : материалы. – СПб., 2010. – С. 63–66.
18. Эндогенные Ti-Mn-Fe силикатные сферулы в эксплозивных и вулканогенно-осадочных формациях / И. Г. Яценко, С. Н. Бекеша, Н. Т. Билык, А. С. Варичев // Диагностика вулканогенных продуктов в осадочных толщах : Рос. совещ. с междунар. участием : материалы. – Сыктывкар : Геопринт, 2012. – С. 187–190.
19. Elemental Analysis of the Sediment, Magnetic Grains and Microspherules from the Younger Dryas Impact Layer / R. B. Firestone, A. West, Z. Revay [et al.] // American Geophys. Union Fall Meeting : Abstracts, 2008. – P. 13C–1472.
20. Qusongite (WC): A new mineral / Fang Qingsong, Bai Wenji, Yang Jingsui [et al.] // Amer. Mineral. – 2009. – Vol. 94, N 2–3. – P. 387–390.
21. Toscani L. Magmatic gold grains in the El Tale Lamproite, Fortuna, SE Spain / L. Toscani // Mineral. Mag. – 1999. – Vol. 63, N 4. – P. 595–602.

**ENDOGENOUS Ti-Mn-Fe-SILICATE SPHERULES
FROM EXPLOSIVE STRUCTURES
AND VOLCANIC-SEDIMENTARY FORMATIONS OF UKRAINE**

I. Yatsenko¹, G. Yatsenko¹, S. Bekesha¹, N. Bilyk¹, O. Varychev², L. Druchok³

¹ *Ivan Franko National University of Lviv
Hrushevskiyi St. 4, UA – 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: Yatsenko1941@list.ru*

² *Geydelberg University, Germany
E-mail: alexander.varychev @ geow.uni-heidelberg.de*

³ *Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NASU
Naukova St. 3a, UA – 79053 Lviv, Ukraine
E-mail: igggk@ah.ipm.ua*

The results of mineralogical and chemical researches of glass-metallic spherules containing great amount of Ti, Fe and Mn are described. Spherules are from various Ukrainian pyrogenous deposits of explosive origin. Based on the results of microprobe and X-ray analysis, study revealed that the silicate component of the spherules has a heterophase structure – symplektite of amorphous glass and crystalline phase. The latter is represented by a variety of Ti oxides with a high content of Mn (armalcolite, ilmenite, rutile, ulvospinel). Morphology of crystals and their chemical composition have been researched. The authors propose the theoretical

model of Ti–Mn–Fe–Si melt formation in the mantle conditions in the contact zone of molten iron and oxidizing environment.

Key words: spherule, glass, ulvospinel, armalcolite, ilmenite, explosive structure, volcanogenic-sedimentary formation, Ukraine.

**ЭНДОГЕННЫЕ Ti-Mn-Fe-СИЛИКАТНЫЕ СФЕРУЛЫ
ИЗ ЭКСПЛОЗИВНЫХ СТРУКТУР
И ВУЛКАНОГЕННО-ОСАДОЧНЫХ ФОРМАЦИЙ УКРАИНЫ**

И. Яценко¹, Г. Яценко¹, С. Бекеша¹, Н. Билык¹, О. Варичев², Л. Дручок³

¹*Львовский национальный университет имени Ивана Франко
79005 г. Львов, ул. Грушевского, 4
E-mail: Yatsenko1941@list.ru*

²*Гейдельбергский университет, Германия
E-mail: alexander.varychev@geow.uni-heidelberg.de*

³*Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины
79053 г. Львов, ул. Научная, 3а
E-mail: igggk@ah.ipm.ua*

Приведено результаты изучения минерального и химического состава стеклянно-металлических сферул с высокими содержаниями титана, железа и марганца. Сферулы выделены из различных пирогенных отложений взрывного происхождения на территории Украины. На основании результатов микронзондового и рентгеноструктурного анализов установлено, что силикатная составляющая сферул имеет гетерофазное строение – симплектит из аморфного стекла и кристаллической фазы, представленной разнообразными оксидами титана с высоким содержанием марганца (армолколит, ильменит, рутил, ульвошпинель). Исследовано морфологию кристаллов, приведено химический состав и кристаллохимические формулы минералов. Предложено теоретическую модель образования Ti–Mn–Fe–Si расплава в мантийных условиях в зоне контакта расплавленного железа с окислительной средой.

Ключевые слова: сферула, стекло, ульвошпинель, армолколит, ильменит, взрывная структура, вулканогенно-осадочная формация, Украина.

Стаття надійшла до редколегії 26.04.2012

Прийнята до друку 29.05.2012