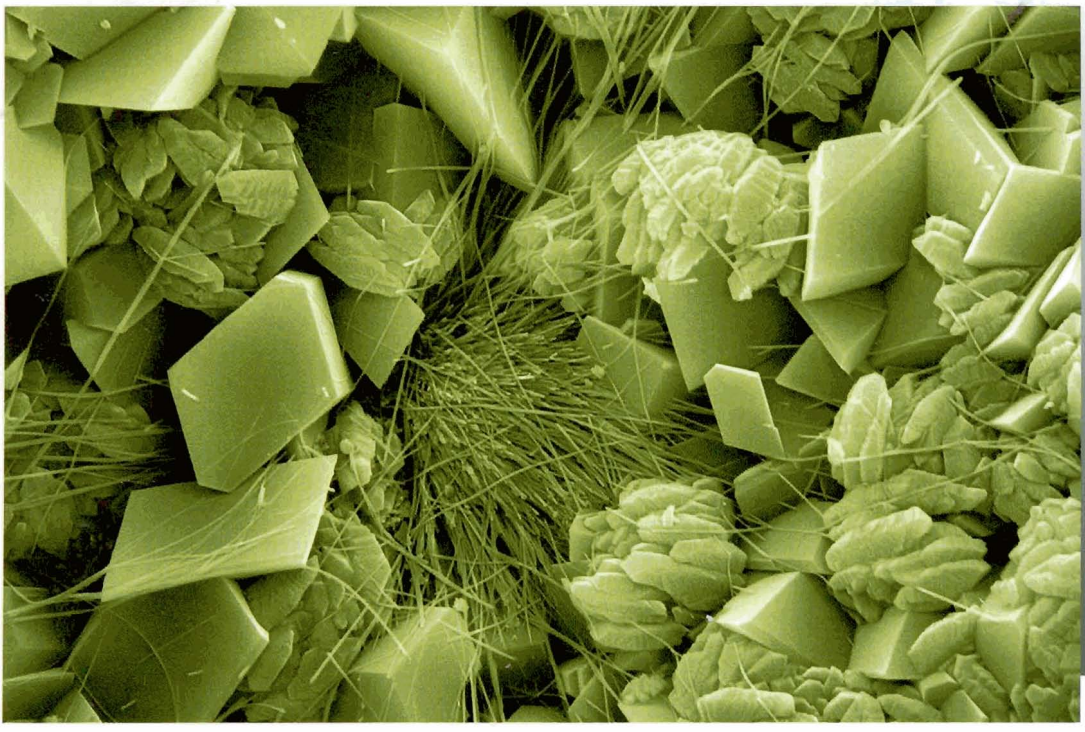
ISSN 0204-3548

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

90 РОКІВ

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ 1918

том тридцятий
2008
2



На першій стор. обкладинки:

Мінеральне розмаїття цеолітової товщі Сокирнянського родовища в Закарпатті. Збільшено в тисячу разів.

Фото Д. П. Дьоменка

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ

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

Том 30, № 2, квітень-червень, 2008

Зміст

Петрологія

CUNEY M., SHCHERBAK M. P., EMETZ A. V., PETRYCHENKO K. V., SINELU S. Petrological and Geochronological Peculiarities of Novoukrainka Massif Rocks and Age Problem of Uranium Mineralization of the Kirovograd Megablock of the Ukrainian Shield 5

ШУМЛЯНСЬКИЙ Л. В. Петрологія долеритів Томашгородської групи дайок (Український щит) 17

МИТРОХИН А. В., БОГДАНОВА С. В., ШУМЛЯНСКИЙ Л. В. Полибарическая кристаллизация анортозитов Коростенского плутона (Украинский щит) 36

Геохімія

САМБОРСКАЯ И. А., АРТЕМЕНКО Г. В., МАРТЫНЮК А. В., БОНДАРЕНКО И. Н. Геохимия рудных элементов в расслоенных мафитах и ультрамафитах Александровской структуры (Среднеприднепровский мегаблок Украинского щита) 57

Мінералогія

ЛЮТОЕВ В. П., СИЛАЕВ В. И. Типоморфизм парамагнитных центров в структуре кварца из уральского редкометалльного месторождения 64

ОСТАПЕНКО Г. Т., МИЦЮК Б. М., ГУЗЬ Н. В., КУЦ В. А. Влияние физико-химических условий на гидротермальный синтез магнитных кристаллов диоксида хрома 75

ЗАДВЕРНЮК Г. П., КАДОШНІКОВ В. М., ФЕДОРЕНКО Ю. Г., ЗЛОБЕНКО Б. П., СПАСОВА Л. В. Гідросорбційні властивості бентонітових глин, модифікованих поліакриламідами 80

Хроніка

ПАВЛИШИН В. И., КЛЕВЦОВ А. А. ЗАРИЦКИЙ ПЕТР ВАСИЛЬЕВИЧ (к 80-летию со дня рождения) 86

ЄСИПЧУК К. Ю., СЬОМКА В. О. Пам'яті ІВАНА КОРНІЙОВИЧА ЛАТИША 88

Наші автори 90

© Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України, 2008

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

Друкується за постановою редакційної колегії журналу

Редактори А. І. РАДЧЕНКО, В. В. МАТРОСОВА
Художній редактор В. Т. СКОБІН

Здано до набору 29.05.2008. Підп. до друку 11.06.2008. Формат 70x108/16. Папір. офс. № 1. Гарн. Таймс ЕТ.
Друк офсетний. Умов. друк. арк. 9,20. Тираж 300 прим. Зам. 1-02/08

Друкарня фірми "Есе", Київ, пр-т Вернадського, 34/1

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF UKRAINE

MINERALOGICAL JOURNAL (UKRAINE)

SCIENTIFIC-THEORETICAL JOURNAL

FOUNDED IN SEPTEMBER, 1979

4 ISSUES PER YEAR

KYIV

Vol. 30, No 2, April-June, 2008

Contents

Petrology

CUNEY M., SHCHERBAK M. P., EMETZ A. V., PETRYCHENKO K. V., SINELU S. Petrological and Geochronological Peculiarities of Novoukrainka Massif Rocks and Age Problem of Uranium Mineralization of the Kirovograd Megablock of the Ukrainian Shield 5

SHUMLYANSKYY L. V. Petrology of Dolerites of the Tomashgorod Dyke Swarm (the Ukrainian Shield) 17

MITROKHIN A. V., BOGDANOVA S. V., SHUMLYANSKYY L. V. The Polybaric Crystallization of Anorthosites of the Korosten Pluton (the Ukrainian Shield) 36

Geochemistry

SAMBORSKAYA I. A., ARTEMENKO G. V., MARTYNYUK A. V., BONDARENKO I. N. Geochemistry of Ore Elements in Stratified Mafites and Ultramafites of Aleksandrovka Structure (Middle Peri-Dnieper Megablock of the Ukrainian Shield) 57

Mineralogy

LYUTOEV V. P., SILAYEV. V. I. Typomorphism of Paramagnetic Centers in the Structure of Quartz from the Urals Rare-Metal Deposit 64

OSTAPENKO G. T., MITSYUK B. M., GUZ' N. V., KUTS V. A. Influence of Physico-Chemical Conditions on the Hydrothermal Synthesis of Magnetic Crystals of Chromium Dioxide 75

ZADVERNYUK G. P., KADOSHNIKOV V. M., FEDORENKO YU. G., ZLOBENKO B. P., SPASOVA L. V. Hydrosorptional Properties of Benthonite Clays Modified Polyacrylamides 80

News Items

PAVLYSHYN V. I., KLEVTSOV A. A. ZARITSKY PETR VASILYEVICH (On His 80th Birthday) 86

ESYPCHUK K. YU., SYOMKA V. O. In Memory of IVAN KORNIYOVYCH LATYSH 88

Our Authors 90

© M. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of National Academy of Sciences of Ukraine, 2008

EDITORIAL BOARD

Editor-in-Chief M. P. Shcherbak (Ukraine)

J. H. Baker (The Netherlands)
O. B. Bobrov (Ukraine)
V. F. Grinchenko (Ukraine)
K. Yu. Esypchuk (Ukraine)
S. G. Kryvdik — Deputy Editor-in-Chief (Ukraine)
G. O. Kulchytska — Secretary-in-Chief (Ukraine)
E. O. Kulish (Ukraine)
V. M. Kvasnytsya (Ukraine)
A. A. Marakushev (Russia)
V. I. Pavlyshyn — Deputy Editor-in-Chief (Ukraine)
A. Piestrzhyński (Poland)
O. M. Platonov (Ukraine)
O. M. Ponomarenko (Ukraine)
R. D. Schuiling (The Netherlands)
D. M. Shcherbak (Ukraine)
E. F. Shnyukov (Ukraine)
E. V. Sobotovych (Ukraine)
K. Sundblad (Finland)
G. Udubaşa (Rumania)
N. P. Yushkin (Russia)
V. M. Zagnitko — Deputy Editor-in-Chief (Ukraine)
Ed. Ya. Zhovinsky — Deputy Editor-in-Chief (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: es@igmof.gov.ua

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

UDC (552.111 + 551.72) : 552.3 + 551.72 : 553.495 (477)

M. Cuney, M. P. Shcherbak, A. V. Emetz, K. V. Petrychenko, S. Sinelu

Petrological and Geochronological Peculiarities of Novoukrainka Massif Rocks and Age Problem of Uranium Mineralization of the Kirovograd Megablock of the Ukrainian Shield

Basing on the new and published data of isotopic dating, the ages of the rock complexes of the Novoukrainka granite massif (the Ukrainian Shield) and uranium mineralization in albitites with the complexes of the host rocks were compared. A sequence of the geologic events in the Ingul megablock of the Ukrainian Shield is marked: formation of the Kirovograd (2025–2060 mln. y. ago) and Novoukrainka (2025–2040 mln. y. ago) magmatic complexes — formation of the uranium deposits (~ 1800 mln. y. ago, but the age should be precised) — Korsun-Novomyrgorod magmatic complex (1730–1760 mln. y. ago). The Novoukrainka massif is presented by differentiated magma of the magmatic melt originated from the upper crust material.

Introduction. Novoukrainka massif occupies the area of about 3500 km^2 (75 × 63 km) in the southern part of Ingul megablock of the Ukrainian Shield. Massifs of the Kirovograd granites are situated eastward of the Novoukrainka massif, but the Korsun-Novomyrgorod massif bounds it to the north [9]. Numerous papers [2–9, 11–15] discuss the results of investigation of rock complexes of the Novoukrainka massif. Host rocks are represented by gneisses and migmatites of Ingul-Ingulets suite and granitoids of Kirovograd complex which are tectonically bordered on the massif. Westward the Novoukrainka massif is bordered by rocks of Bratsk synclinorium, eastward by granitoids of the Kirovograd massif, and northward — by the Korsun-Novomyrgorod pluton. Actually the rock complexes and their interrelations within the Novoukrainka massif are not sufficiently investigated by modern methods that demands making arrangements for some geological works which could solve important problems about its petrological and genetic features. Furthermore, the Novoukrainka massif draws much attention in that way since uranium deposits occur within the massif or close to its contacts. The source of uranium and origin of ore-forming fluids still remain obscure. It is quite probable, that somehow they are associated with the granitoid massifs of the Ingul megablock. This paper presents the results of investigations of some petrological features of magmatic rocks, and also the analysis of age relations between magmatic and metamorphic complexes flanking the Novoukrainka massif with rocks comprising the massif and also with uranium deposits of the Ingul megablock of the Ukrainian Shield.

Petrological characteristics of Novoukrainka massif rocks. Magmatic rocks of the Novoukrainka massif are represented by a wide spectrum of magmatic varieties of the Novoukrainka complex, from basic gabbro-norites and gabbro-monzonites to acidic garnet-biotite, biotite, porphyry, equigranular granites and aplite-pegmatitic granites. Garnet-biotite-pyroxene coarse-porphyroblastic granites of trachytoid structure and hypidiomorphic-granular texture are predominant. Porphyroblasts are represented by microcline-perthite (up to 70 %) and less often by plagioclase. According to the data of deep drilling the content of pyroxene in granites is increased with depth [6]. The most complete data on petrography and petrology of magmatic rocks of the Novoukrainka massif are presented in papers [4, 14]. Granites are related to *S*-type [14]. The value of $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio (0.72409 ± 2) in apatite of the Novoukrainka granites testifies to upper

© M. Cuney, M. P. Shcherbak, A. V. Emetz, K. V. Petrychenko, S. Sinelu, 2008

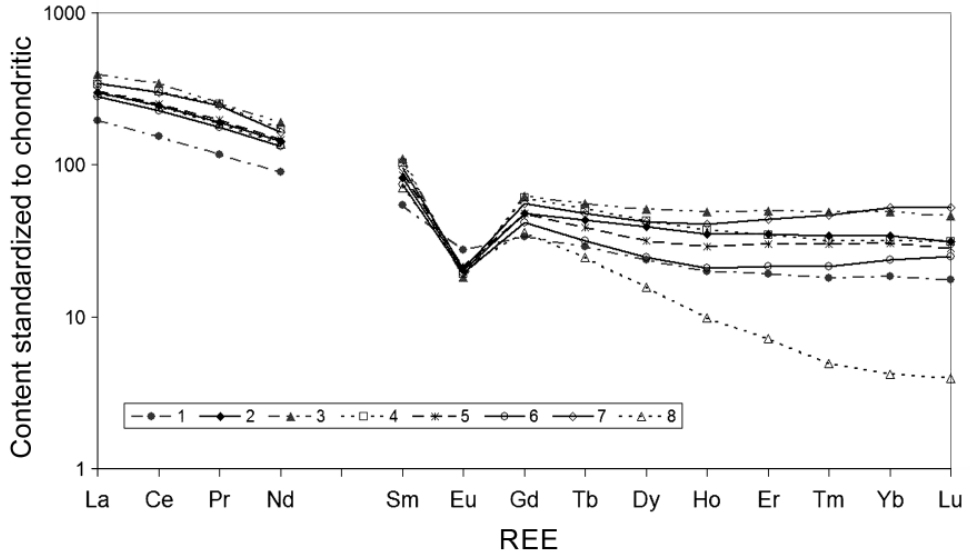


Fig. 1. A chondrite-normalised pattern of rare-earth elements in porphyraceous biotite granites (*1*) and biotite granites with restite (*8*) of Kirovograd magmatic complexes, red biotite-garnet granites (*4, 7*), transition zones from hypersthene-garnet (charnockitic) to biotite-garnet granites (*2, 3, 5, 6*), hypersthene-garnet granites (charnockite) (*7*) from Novoukrainka massif

crustal origin of magmatic melt [15]. However, for the present there is no sufficient isotopic data in order to make interpretation of the genetic origin of all the complex of magmatic rocks of the Novoukrainka massif. Among rocks of the massif the formations of four magmatic phases are distinguished [4].

Dike-similar bodies of norites, gabbro-norites and gabbro-monzonites are associated with the first phase. They are related to intrusion of the basic magmas from the depth into still unsolidified granitic magma [6]. The zones of gradual transitions comprised by hybridic varieties of rocks are observed between these rocks and host granites though in many cases sharp contacts are mentioned [14]. The share of the basic rocks in the Novoukrainka massif decreases from the south-west to the north-east in the direction of more elevated part of the massif.

The second magmatic phase is represented by pyroxene granitoids, quartz-monzonites, adamelites, quartz syenite, granosyenites and granites being distinguished among them. They are mostly distributed in the western elevated part of the massif. In the paper [5] hypersthene-containing rocks are described as charnockites.

The basic mass of the massif rocks represented by normal pyroxene and garnet-biotite of red and pink-grey colour predominantly trachytoid granites, are related to the third phase. On the whole, trachytoid structure of the magmatic rocks is conformable with textural orientation of the host gneisses and migmatites. With depth red granites are replaced by bright and dark grey granites of the same composition. Rocks of the third phase make over 50 % of the pluton rocks.

Leucocratic aplitic biotite-containing granites which form small (first kilometres) stocks and bed-like bodies that occur mostly in the zones of endocontacts are related to the fourth phase [4].

Beside the Novoukrainka massif, rocks of Novoukrainka complex also comprise some small massifs — Verbluzhsk, Bokovian, Mytrophaniv and Chygyryn.

We have investigated bodies of dark-green hypersthene-containing (charnockite-like) granites and monzonites of the second phase in red mainly coarse-grained porphyry trachytoid granites of Kapustianka and Voynivka open pits of the third phase. In open pit walls the bodies are characterized by thickness of about 10 m. Transition from normal red to charnockitic granites is gradual, with preservation of trachytic texture. Besides

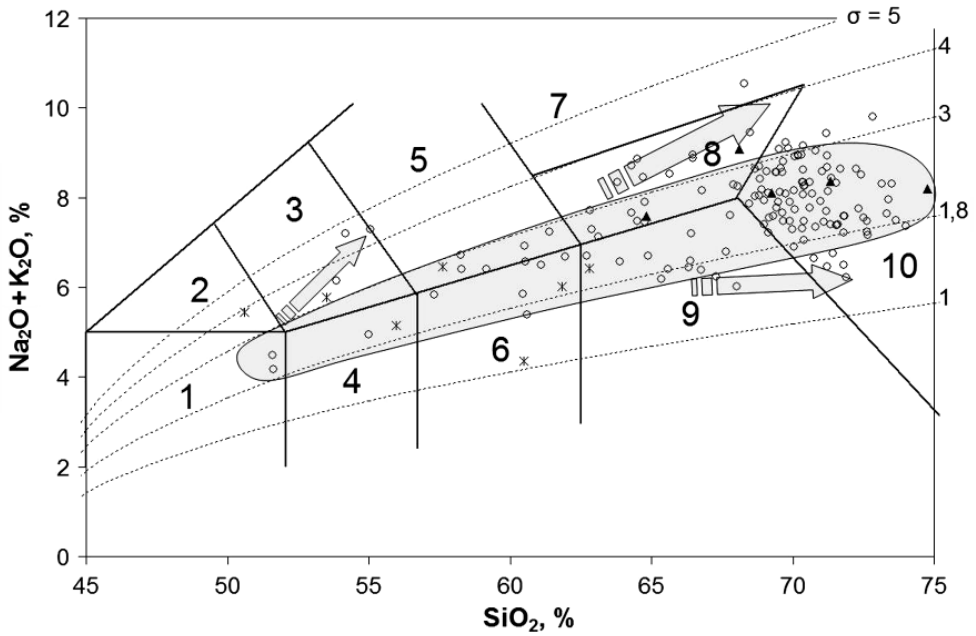


Fig. 2. The classification diagram in coordinates $K_2O + Na_2O$ — SiO_2 for magmatic rocks of the Novoukrainka massif (*circles*) and Kirovograd complex (*triangles*). Figurative points of metamorphic rocks of Ingul-Ingulets suite (*asterisk*) are plotted on the diagram. The area filled in grey indicates to the parabolic tendency of the general change of chemical composition of Novoukrainka magmatic rocks; arrows show deviation from this tendency. *Areas of rocks: 1* — gabbro, *2* — monzogabbro, *3* — monzodiorite, *4* — gabbrodiorite, *5* — monzonite, *6* — diorite, *7* — syenite, *8* — quartz syenite, *9* — granodiorite, *10* — granite. Curves of serial relationship (serial index of alkalinity) [10] $\sigma = (Na_2O + K_2O)_2/(SiO_2{}^{-43})$

the colour change that is caused by decolorization of potassium feldspar, hypersthene is the main femic mineral in charnockitoid granites and monzonites but in host granites it is biotite. The hypersthene-biotite ratio is ambiguous and there arises some impression about replacement of biotite by hypersthene. Hypersthene granites show the presence of potassic feldspar of the second generation and distribution of myrmekitic exsolution structures with potassic feldspar and quartz. According to chemical analyses of the rocks, garnet-hypersthene and host garnet-biotite granites are characterized by composition similarity. The difference is not significant and lies in insignificantly (< 1 %) low contents of Al_2O_3, Fe_2O_3, Na_2O, MgO and P_2O_5 and higher K_2O and SiO_2 contents in garnet-hypersthene granites. It is manifested only in comparison with directly hosting garnet-biotite granites. Such changes can be quite explained by disappearance of biotite and formation of hypersthene within the rocks.

According to chondrite-normalized distribution of rare-earth elements (REE), charnockite-like granites of the second phase and host red garnet-biotite granites of the third phase from the Kapustianka and Voynivka open pits are characterized by similar regularities of variations of REE contents with negative Eu anomaly and regular decrease of their concentration from light to heavy rare-earth elements with stable chondrite-normalised heavy elements distribution pattern (Fig. 1). Such a resemblance confirms similar mineral composition of the rocks and can be hardly associated with crystallization of garnet-hypersthene granites from melts of other phase. Probably, garnet-hypersthene granites and monzonites are charnockites that resulted from charnockitization of biotite-garnet granites in conditions of granulitic facies of metamorphism which parameters have been estimated on the basis of investigation of biotites from similar charnockite-like bodies of the Novoukrainka massif [5].

On $Na_2O + K_2O$ — Si_2O classification diagram (Fig. 2) figurative points of magmatic rocks of the Novoukrainka complex form the parabola-shaped zone extended from gabbro

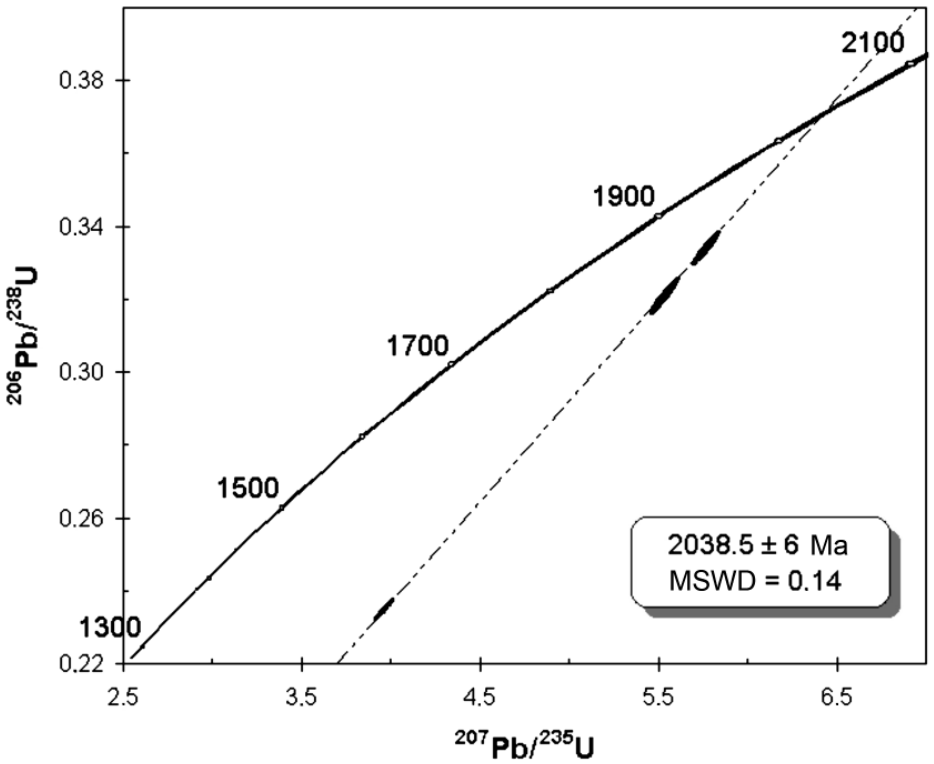


Fig. 3. U-Pb isochrone with concordia for synpetrogenic zircons from pegmatitic Novoukrainka granites (sample K-4)

to granite field, which approximately equally covers the rocks of normal series with high alkalinity and alkaline series with low alkalinity. The alkalinity variation in this zone is assumed to be constant, that according to data published in paper [10] testify to magma differentiation as a result of gravitational separation. Though such conclusion was made for the igneous rocks [10], the authors also think such pattern to be valid for large plutons. Moreover some deviations from this pattern occur with the increase of alkalinity as well as in the granite field and sometimes in granodiorites with its decrease. The former effect can testify to crystallizational segregation of minerals from melt. The

Table 1. **Results of uranium-lead isotopic investigation of zircons from the Novoukrainka massif granites**

Zircon	Content, g/t		Isotope rations					Age, mln. y.		
fraction, mm	U	Pb	206/204	206/207	206/208	206*r*/238	207*r*/235	206/238	207/235	207/206
Pegmatoid Novoukrainka granite (sample K-4)										
> 0.07 < 0.1	900	299	33.93.18	436.97	228.29	0.32124	5.5303	1975	1905	2027
> 0.05 < 0.07	593	195.5	6168.79	783.89	402.11	0.32015	5.5142	1790	1902	2027
> 0.1, e/m	883	303.2	4980.38	635.68	311.20	0.33397	5.7546	1858	1939	2028
> 0.1, e/m	1345	328.2	1918.53	248.30	138.46	0.23375	3.9471	1354	1623	1992
Trachytoid Novoukrainka granite (sample K-1)										
> 0.1	698	264	473.90	72.721	67.34	0.32614	5.63996	1820	1922	2035
< 0.1	782	88	2297.14	300.187	184.4	0.10712	1.84462	656	1062	2027
> 0.07	878	311	3696.85	473.859	320.47	0.32979	5.66492	1837	1926	2023
< 0.07	813	33	4993.83	636.786	357.78	0.03913	0.67363	247	523	2027
Trachytoid Novoukrainka granite (sample 557)										
Initial	849	276	3090	7.8551	14.175	0.31390	5.3230	1785	1872	2000
> 0.1	685	241	9280	7.8858	14.245	0.34113	5.8970	1890	1960	2039
< 0.1	773	253	2240	7.8879	13.053	0..31395	5.2300	1775	1858	1968
E/m general	782	239	3140	7.7390	5.0353	0.26603	4.5839	1525	1745	2028
E/m > 0.1	795	247	6860	7.8694	11.336	0.29650	5.1155	1675	1835	2031
E/m < 0.1	458	160	5060	7.8525	9.1992	0.32747	5.6309	1825	1922	2025

N o t e. Initial — zircon sample undivided into fractions; e/m — electromagnetic (here and in Table 4), *r* — radiogenic (here and in Table 2, 4).

Table 2. **Results of uranium-lead isotope investigation monazites from garnet-biotite-hypersthene (charnockite) Novoukrainka granite (sample K-2)**

Monazite fraction, mm	Content, g/t		Isotope rations						Age, mln. y.		
	U	Pb	206/204	207/204	208/204	206/238*r*	207/235*r*	207/206*r*	206/238	207/235	207/206
+ 0.1, lemon	707	898	13902.5	1779.72	170782.0	0.109059	1.91062	0.127061	667.3	1084.8	2057.7
– 0.07, "	748	2972	5325.11	681.919	68023.30	0.328460	5.68651	0.125563	1830.9	1929.3	2036.8
+ 0.07, "	828	2517	1193.01	160.111	12574.2	0.295701	5.01631	0.123035	1670.0	1822.1	2000.7
+ 0.1, red	849	2939	1223.59	165.725	13519.1	0.322959	5.54713	0.124572	1804.2	1907.9	2022.7
+ 0.07, "	845	2371	1699.58	225.607	18386.90	0.267837	4.61326	0.124921	1529.8	1751.7	2027.7

Table 3. **Content of uranium, lead and isotope composition in zircons and monazites from Novoukrainka massif rocks**

Mineral, fraction, mm	Content, ppm		Isotope rations					Age, mln. y.		
	U	Pb	$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{206}Pb/^{207}Pb$	$^{206}Pb/^{208}Pb$	$^{206}Pb/^{238}U$	$^{207}Pb/^{235}U$	$^{206}Pb/^{238}U$	$^{207}Pb/^{235}U$	$^{207}Pb/^{206}Pb$
Gabbromonzonite (sample Pl-4)										
Zr, 0.2 + 0.1	192	76.08	2874	7.6864	8.6963	0.36786	6.3713	2019	2028	2037.5
Zr, > 0.2	379	149.70	2870	7.6863	8.7010	0.36652	6.3480	2013	2025	2037.5
Zr, > 0.2	118	46.27	3522	7.7367	8.4272	0.36572	6.3342	2009	2023	2037.5
Zr, > 0.1	196	78.92	5870	7.8286	9.3155	0.37807	6.5477	2067	2052	2037.4
Gr-Bi granite trachytoid granite (sample A-5)										
Mnz, general	2525	8025	5721	7.8278	0.1183	0.38117	6.5989	2082	2059	2036.7
Subalkaline, vein granite (sample K-2)										
Mnz, general	2261	5465	3383	7.7393	0.10503	0.26023	4.5002	1491	1731	2034.7
Mnz, > 0.15	2861	9719	2446	7.6505	0.10540	0.36619	6.3326	2011	2023	2034.8
Mnz, 0.1–0.07	2569	8740	4940	7.8142	0.10483	0.36624	6.3333	2012	2023	2034.7
Mnz, < 0.07	2570	8771	3205	7.7261	0.10445	0.36557	6.3221	2008	2022	2034.8
Uniform, medium-grain, vein quartz sienite (sample HA-1)										
Zr, 0.04–0.02	473	212.9	1656	7.4951	2.8235	0.34818	6.0273	1926	1980	2036.6
Zr, < 0.02	570	247.4	1735	7.5199	2.1778	0.31310	5.4167	1756	1887	2035.5

N o t e. Zr — zircon, Mnz — monazite.

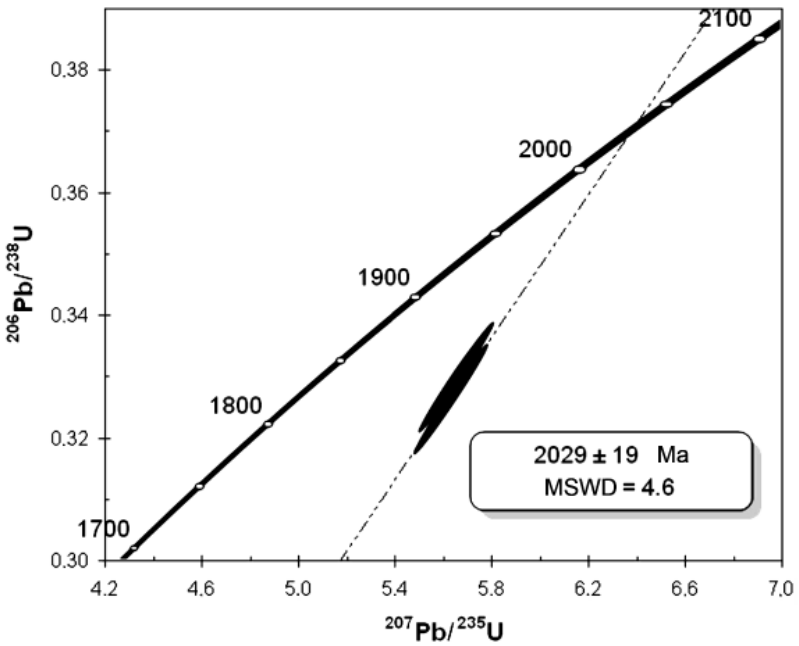


Fig. 4. U-Pb isochrone with concordia for synpetrogenic zircons from Novoukrainka trachytoid granites (sample K-1)

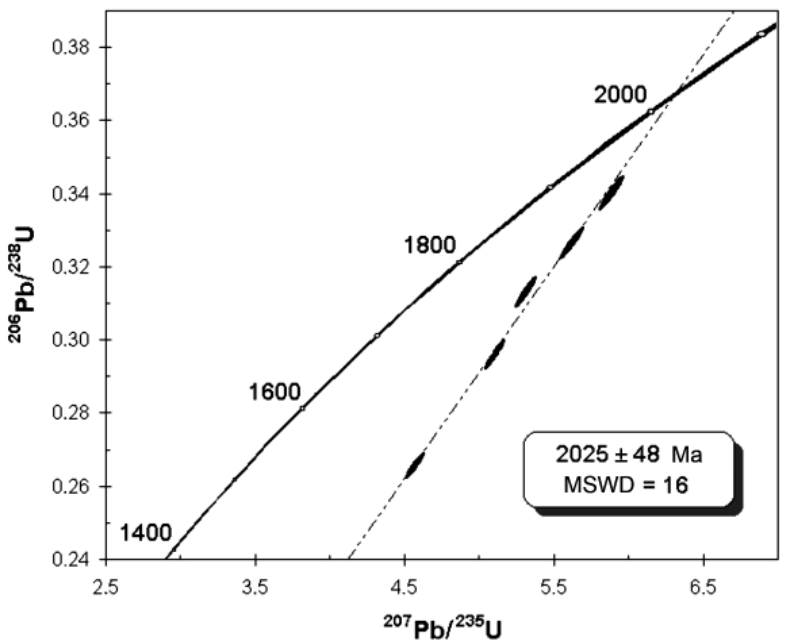


Fig. 5. U-Pb isochrone with concordia for synpetrogenic zircons from Novoukrainka trachytoid granites (sample 557)

latter one, that is characteristic of only normal granites and granodiorites, can testify to assimilation of sialic material by melt from the host rocks.

Age of Novoukrainka massif. The paper [15] shows results of detailed investigations and age datings of zircons from gabbro-monzonites of the first phase from outcrop on the left bank of the Pleteny Tashlyk river, north wards of Novooleksandrivka village, as well as monazites from subalkaline garnet-biotite porphyry-like granite that forms the vein in pyroxene-containing trachytic granites of the Kapustianka open pit. The

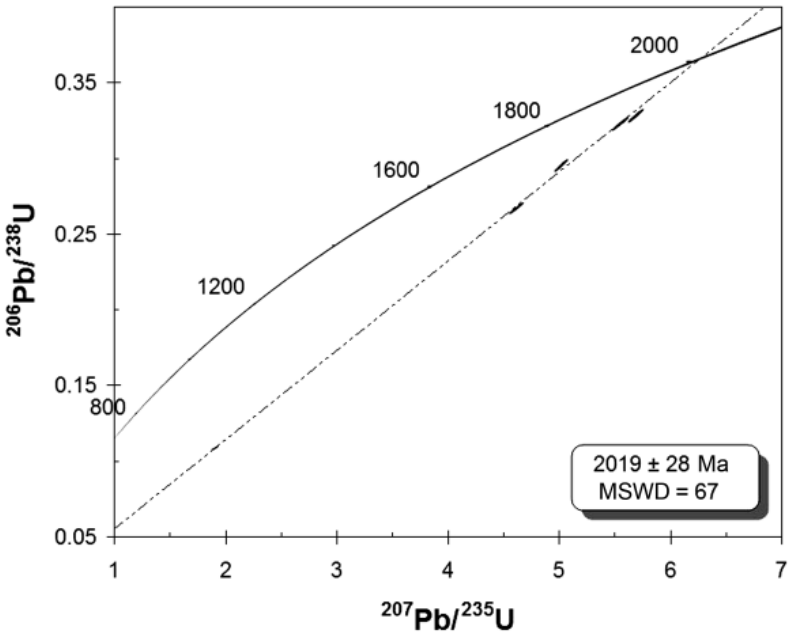


Fig. 6. U-Pb isochrone with concordia for synpetrogenic monazites from Novoukrainka garnet-biotite-hypersthene charnockitic granites (sample K-2)

results obtained were found to be similar, 2037.4 ± 0.6 and 2034.8 ± 0.6 Ma that allows the authors to say about narrow age interval of pluton formation.

We have carried out U-Pb isotopic investigations of synpetrogenic, mainly without nuclei, zircons from red pegmatitic granites (sample K-4) and host coarse-grained porphyraceous trachytoid granites (sample K-1, 557), as well as monazites from garnet-hypersthene-biotite charnockitic granites (sample K-2) from the Kapustianka open pit (Table 1, 2). The isochronous age of zircons is found to be 2038.5 ± 6 Ma (Fig. 3), 2029 ± ± 19 Ma (Fig. 4), 2025 ± 48 Ma (Fig. 5), and 2019 ± 28 Ma (Fig. 6; Table 3), accordingly. Such datings quite confirm results published in paper [15] and also, testify to formation of the Novoukrainka pluton within the age interval of ~ 2025–2040 Ma.

Age relations between the Novoukrainka massif and framing magmatic rocks. *Granites of Kirovograd (Kirovograd-Zhytomyr)* complex adjoin (along tectonic faults and, probably, by facial replacement) the Novoukrainka massif rocks on the east. They are represented by grey or pink-grey garnet-biotite, biotite, frequently porphyraceous and trachytic bifealspaar granites and granodiorites, aplite-pegmatitic granites, aplites and pegmatites. The statement about their formation in Early Proterozoic as a result of reworking of metamorphic rocks of the Ingul-Ingulets suite which contains everywhere migmatites substituted by granite bodies is generally accepted. Magmatic rocks of the complex form some small massifs — Kirovograd-Bobrynets, Chygyryn, Volyn, Mytrophaniv and others. Granites commonly include xenoliths of host rocks of the Ingul-Ingulets suite. Thus the trachytoid structure of granites completely coincides with schistosity of gneisses both in host rocks and in xenoliths. It indicates the formation of magmatic bodies by partial melting of host rocks. According to chondrite-normalised distribution of REE, the samples of Kirovograd granites do not essentially differ from Novoukrainka ones. One of them that represents biotite granite is characterized by lower negative Eu anomaly, and another sample that represents biotite granites with restite of the host rock is characterized by considerably lower contents of heavy REE.

Two samples of zircons from garnet-biotite medium-grained trachytic granites sampled from open pit in the territory of Bobrynets massif (village Bobrynets) (sample 740) and biotite grey coarse-grained porphyraceous trachytoid granites sampled from

Table 4. **Results of uranium-lead isotope investigation of zircon from Kirovograd granites**

Zircon fraction, mm	Content, g/t		Isotope rations					Age, mln. y.		
	U	Pb	206/204	206/207	206/208	206r/238	207r/235	206/238	207/235	207/206
Garnet-biotite Kirovograd granite (sample 740)										
> 0.1	1300	359	2880	7.6753	9.1525	0.25750	4.4620	1477	1724	2038
< 0.1	872	273	2690	7.7370	14.608	0.30210	5.1776	1702	1848	2018
E/m > 0.1	1250	409	3250	7.7552	18.607	0.32010	5.5104	1790	1902	2026
E/m < 0.1	1420	324	2090	7.6631	10.511	0.21474	3.6753	1255	1564	2016
Biotite Kirovograd granite (sample 757)										
Initial	1750	568	4850	7.8904	6.2369	0.29203	4.9926	1652	1817	2014
0.1–0.2	1780	617	4630	7.8319	7.0764	0.31632	5.4435	1771	1892	2026
0.07–0.1	1220	412	3900	7.8901	6.5045	0.30519	5.1896	1718	1851	2004
< 0.04	1460	533	8560	7.8584	5.8754	0.32630	5.6552	1820	1924	2038
E/m 0.07–0.1	1830	545	3660	7.9562	5.6828	0.26466	4.4533	1513	1722	1986

the outcrop in the territory of Dolinsk massif (sample 757) were analyses by isochronous U-Pb dating (Table 4). The obtained datings of 2026 ± 46 Ma (Fig. 7) and 2060 ± 42 Ma (Fig. 8) correspondingly define the age of granite formation which is similar to the age of the Novoukrainka massif. Considerable errors are caused by polygenic nature of the Kirovograd granite zircons. Based on the similarity between chondrite-normalised distributions of REE, it is quite possible, that the granites of Kirovograd complex (or at least a part of them) represent the same thermal processes which have caused formation of magmatic melt that has produced the Novoukrainka pluton, but of lower intensity.

Korsun-Novomyrgorod pluton adjoins the Novourkainka massif on the north along the system of differently oriented faults. It occupies the area of about 6000 km^2. The pluton is divided by Gorodysche-Smila gabbro-anorthosite massif into two almost equal in size areas, that are mainly composed by rapakivi granites and are bordered by gabbro-anorthosite massifs from the south. Zones of monzonites and quartz-monzonites occur along the contacts between rapakivi granites and basic rocks of the pluton. Metamorphic formations of Ingul-Ingulets suite and of Kirovograd complex granitoids are the host rock for Korsun-Novomyrgorod pluton and Novoukrainka massif.

Isotopic-geochronological data have obtained by syngenetic zircon (Table 5) [13]. At present these data most precisely display the age of formation of Korsun-Novomyrgorod pluton that does not leave any doubt about the age of its formation at 1730–1760 mln. y. ago, that is ~ 300 mln. y. younger than the formation of the Novoukrainka massif.

The age problem of uranium mineralization. The Novoukrainka massif and adjacent massifs of the Kirovograd complex as well as metamorphic rocks of the Ingul-Ingulets and Kryvyi Rig suites are known for their uraniferousness. Numerous deposits and ore manifestations of uranium ores are confined to the fault zones along which hydrothermal alterations of host rocks occurred intensively with formation of sodic metasomatites represented by thick zones of host rocks albitization. Uranium deposits in the banded iron formation of the Kryvyi Rig suites in the southern part of Ingul megablock are also related to the same type (uranium deposits in albitites). The last stage of their metamorphism occurred, according to $^{40}Ar/^{39}Ar$ dating, at ~ 1930–1945 mln. y. ago [3]. Results of isotopic dating that are in accordance with investigations of uranium-lead ratios of ore (uraninite and brannerite) and hydrothermal minerals (malacon

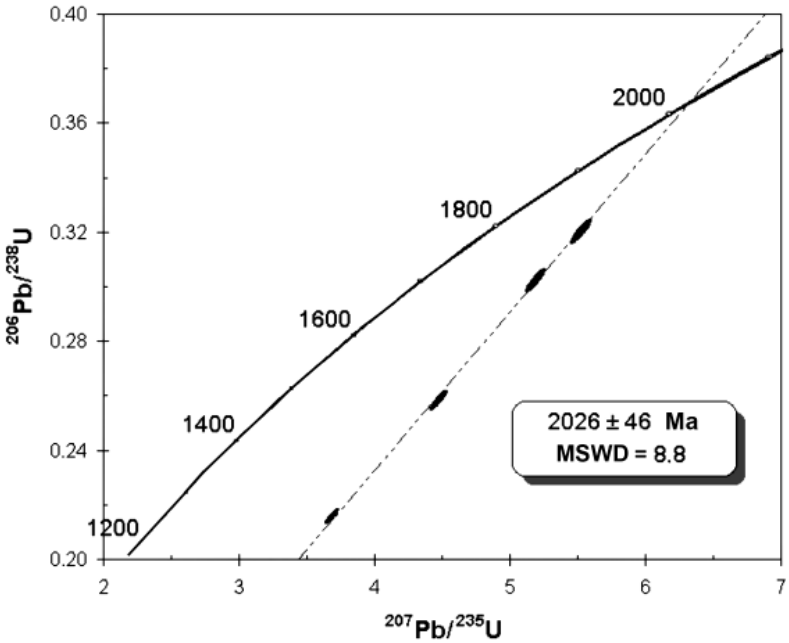


Fig. 7. U-Pb isochrone with concordia for synpetrogenic zircons from Kirovograd garnet-biotite granites (sample 740)

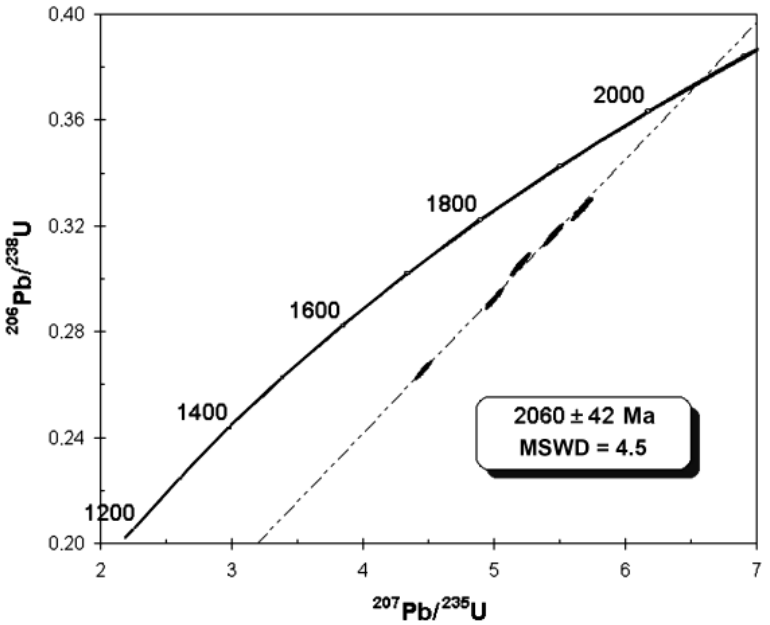


Fig. 8. U-Pb isochrone with concordia for synpetrogenic zircons from Kirovograd biotite granite (sample 757)

and sphene) formed during albitization from different deposits of uranium are summarised in Table 6. According to data presented, uranium deposits are the formations of similar age (about 1800 mln. y. ago) and, obviously, they were formed during one stage of tectonic activization of the Ingul megablock. Allowing for the large errors of isotopic dating, more old age is probable because of the mineral property to lose lead during the process of solid-phase diffusion. However there is no available data for precise dating of uranium mineralization. Considering the age of uranium mineralization of ~ 1800 mln. y., the rocks discussed in this paper contain no magmatic formations which could produce uranium

Table 5. **Results of uranium-lead isotope dating of zircons from the rocks of Korsun-Novomyrgorod pluton [13]**

Sample number	Rock	Sampling place	Age by isochrone crossing by concordia, mln. y.
1043/10	Anorthosite	Gorodyshche-Smila massif	1725 ± 11
2004	"	Host rock in respect of gabbroids	1754.3 ± 3.9
2008	Gabbro	Nosachiv ilmenite deposit	1749 ± 13
2006	"	" " "	1756 ± 3
748	Granite rapakivi	Central part of Korsun-Novomyrgorod pluton, Tashlyk village, open pit	1752 ± 12
1108	Monzonite	Open pit of Odessa railway	1749 ± 21

Table 6. **Results of uranium-lead isotope dating of minerals from uranium deposits in albitites of Kirovograd megablock**

Deposit	Host rocks	Mineral	Age by isochrone crossing by concordia, mln. y.	Reference
Novokostyantynivka, Novokostyantynivka zone	Novoukrainka granites	Uranium concentrate and uranium mineralization from albitites	1812 ± 42	[12]
	The same	Titanite	1800 ± 60	[11]
Partyzanske, Adabash zone	" "	Uraninite	1800 ± 5	[2]
	" "	"	1808 ± 27	[2]
Zhovtorichka	Metamorphic rocks of Kryvyi Rig series	Malakon	1795 ± 50	[2]
	The same	Nasturan	1785 ± 20	[2]
	" "	Various U minerals	1753 ± 42	[1]

mineralization within the territory of the Ingul megablock. More probably, the uranium deposit has been formed as a result of hydrothermal processes manifestation associated with prolonged plume evolution [9], a part of which, could subsequently be transformed into the Korsun-Novomyrgorod pluton formation.

Conclusions. Upon the similarity of chemical composition and the same distribution of REE in garnet-biotite and charnockite-like granites, nothing remains now but to divide the Novoukrainka complex into two formations that was offered in paper [4] with subdivision of magmatic formations into early gabbro-monzonite and monzo-charnockite-granite formations. For the time being the separation of four phases of magmatism for the Novoukrainka pluton is not proved petrologically. In accordance with the investigations carried out, the complex of magmatic rocks of the Novoukrainka massif is represented by magma differentiates which were, probably, formed as a result of melting of the Ingul-Ingulets suite rocks. Two ways of magma differentiation are supposed to take place in the Novoukrainka pluton: 1 — crystallization differentiation; 2 — assimilation of host rocks.

Actually the age of magmatic rocks of the Novoukrainka complex is possible to be precisely estimated at 2025–2040 mln. y. Similar age (2025–2060 mln. y.) is characteristic of granitoids of the Kirovograd complex. Korsun-Novomyrgorod pluton is considerably younger in age (1730–1760 mln. y.).

The age of uranium mineralization associated with albitization zones in Novoukrainka and Kirovograd granites, and also in metamorphic rocks of the Ingul-Ingulets and Kryvyi Rig suites is the same for many deposits and is estimated at about 1800 mln. y. The

Ingul megablock does not contain magmatic rocks of the age of 1800 mln. y. now (with the exception of dolerite dikes). Probably, hydrothermal formation of uranium was genetically associated with the beginning of the plume processes that occurred between the Novoukrainka and Korsun-Novomyrgorod plutons [7]. It is probable that the time of manifestation of these processes falls on 1800 mln. y. ago.

An extremely urgent task for prospecting of new deposits of uranium and investigation of conditions of localization and genesis of uranium mineralization in rock complexes of the Ingul megablock is more precise determination of the age of uranium mineralization by modern isotopic-geochronological methods. More precise determination of the age of uranium mineralization will promote to solve the problem of genetic nature of sodium and uranium sources in Paleoproterozoic albitites of the Ukrainian Shield.

1. *Anderson E. B., Tarhanov A. V., Zaslavsky V. G.* Age relations of uranium ore formation and regional metamorphism in Zheltorechie deposit // Sov. geology. — 1987. — No 12. — P. 64–69 (in Russian).
2. *Belevtsev Ya. N., Koval V. B., Bakarzhiev A. H. et. al.* Genetic types and features of distribution of uranium deposits of Ukraine / Ed. Ya. N. Belevtsev. — Kyiv: Nauk. Dumka Press, 1995. — 400 p. (in Russian).
3. *Emetz A. V., Ponomarenko O. M., Cuney M. et. al.* Mineralogical and geochemical patterns and age of uranium ores in albitites of the Kirovograd Block by the example of the Novokostyantynivka U deposit (Novoukrainka granite massif, Ukrainian Shield) // Mineral. Journ. (Ukraine). — 2007. — **29**, No 2. — P. 102–110 (in Ukrainian).
4. *Esipchuk K. E., Sheremet E. M., Zinchenko O. V. et. al.* The petrology, geochemistry and ore content of intrusive granitoids of the Ukrainian Shield / Execut. Ed. I. B. Shcherbakov. — Kyiv: Nauk. Dumka Press, 1990. — 236 p. (in Russian).
5. *Golub E. N.* Biotites from granitoids of Novoukrainka complex // Geol. Journ. — 1978. — No 1. — P. 132–139 (in Russian).
6. *Golub E. N.* Petrology and petrochemistry of basic an metabasic rocks of the Ukrainian Shield // Geochemistry and Ore Formation. — 1992. — **19**. — P. 70–78 (in Russian).
7. *Kazansky V. I.* Mantle-crust ore-forming systems of the Ukrainian and Baltic Shields: Kirovograd and Pechenga ore regions // Geology of Ore Deposits. — 1997. — **39**, No 6. — P. 502–519 (in Russian).
8. *Luchytsky V. I., Semenenko M. P., Tkachuk L. G., Usenko I. S.* The Ukrainian crystalline massif. — Kyiv: Publ. House of Acad. Sci. of URSR, 1947. — 322 p. (in Ukrainian).
9. *Orovetsky Yu. P.* Kirovograd area of deep magmatic diapirism // Geol. Journ. — 1983. — No 5. — P. 13–20 (in Russian).
10. *Rittmann A.* On serial character of igneous rocks // Egypt. J. Geol. — 1957. — **1**. — P. 23–48 (in English).
11. *Shcherbak D. N.* Isotopic dating of zonal sodic metasomatites // Thesis of Rept. of VI All-Union Conf. "Metasomatites and ore formation". — L.: IGGD, 1987. — P. 107–108 (in Russian).
12. *Shcherbak D. N., Yeliseyeva G. D.* Distribution of lead isotopes in sodic metasomatites // Geol. Journ. — 1979. — No 5. — P. 129–133 (in Russian).
13. *Shcherbak N. P., Artemenko G. V., Lesnaya I. M. et. al.* Geochronology of Early Precambrian of the Ukrainian Shield. Proterozoic. — Kyiv: Nauk. Dumka Press, 2008 (in press) (in Russian).
14. *Scherbakov I. B.* Petrology of the Ukrainian Shield. — Lvov: ZUKC, 2005. — 366 p. (in Russian).
15. *Stepanyuk L. M., Andrienko O. M., Dovbush T. I., Bondarenko V. K.* The age of formation of rocks of Novoukrainka massif // Mineral. Journ. (Ukraine). — 2005. — **27**, No 1. — P. 44–50 (in Ukrainian).

Nancy University, Nancy, France
M. Semenenko Inst. of Geochemistry, Mineralogy
and Ore Formation of Nat. Acad. of Sci. of Ukraine, Kiev

Received 22.04.2008

РЕЗЮМЕ. На основі нових та узагальнених літературних даних про ізотопне датування проведено вікові порівняння породних комплексів Новоукраїнського гранітного масиву та уранового зруденіння в альбітитах з комплексами вмісних порід. Визначено таку послідовність геологічних подій в Інгульському мегаблоці Українського щита: становлення кіровоградського (2025–2060 млн рр. тому) та новоукраїнського (2025–2040 млн рр. тому) магматичних комплексів — формування уранових родовищ (~ 1800 млн рр. тому, вік потребує уточнення) — корсунь-новомиргородський магматичний комплекс (1730–1760 млн рр. тому). Зроблено припущення, що Новоукраїнський масив представлений диференціатами єдиного магматичного розплаву, що утворився за рахунок плавлення верхньокорового матеріалу.

РЕЗЮМЕ. На основании новых и обобщенных литературных данных по изотопному датированию осуществлено возрастное сравнение породных комплексов Новоукраинского гранитного массива и уранового оруденения в альбититах с комплексами вмещающих пород. Установлена такая последовательность геологических событий в Ингульском мегаблоке Украинского щита: становление кирово-

градского (2025–2060 млн лет назад) и новоукраинского (2025–2040 млн лет назад) магматических комплексов — формирование урановых месторождений (~ 1800 млн лет назад, возраст должен быть уточнен) — корсунь-новомиргородский магматический комплекс (1730–1760 млн лет назад). Высказано предположение, что Новоукраинский массив представлен дифференциатами единого магматического расплава, образовавшегося вследствие плавления верхнекорового материала.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 551.72 + 552.321.5 (477)

Л. В. Шумлянський

Петрологія долеритів Томашгородської групи дайок (Український щит)

Розглянуто геологічну будову, речовинний склад та походження порід Томашгородської групи дайок. Зроблено висновки, що за своїм хімічним складом ці породи суттєво відрізняються від базитів осницького комплексу та наближаються до порід Прутівського інтрузиву. Геохімічні та ізотопно-геохімічні дані свідчать про походження вихідних розплавів Томашгородської групи дайок за рахунок значного (~ 30 %) плавлення деплетованої мантії. Формування вихідних розплавів пов'язане з процесами остаточної колізії і з'єднання Сарматії та Фенноскандії.

lshumlyanskyy@yahoo.com

Геологічне положення. Так звана Томашгородська дайка являє собою достатньо рідкісне для Українського щита (УЩ) геологічне утворення. Це група дайок, розташованих ланцюгом та приурочених до західної гілки Красногорсько-Житомирської зони розломів. Потужність окремих дайок, що входять до складу групи, становить від 70 до 500 м, довжина інколи сягає 12 км. Довжина групи в цілому становить 52 км, завдяки чому вона є однією з найкрупніших в межах УЩ. Падіння дайок невитримане — від 45 до 90°, причому якщо на північному фланзі та у центральній частині дайки падають переважно на північний схід, то на південному фланзі вони змінюють своє падіння на південно-західне, західне і північно-західне. На південному та північному закінченнях спостерігається розгалуження дайок на декілька гілок (рис. 1).

Автором детально досліджувались тіла долеритів, що розкриті Томашгородським кар'єром ("Пщелі") та двома кар'єрами поблизу с. Олександрівка. Також під час досліджень був використаний керновий матеріал, отриманий у процесі робіт з пошуків нікелю в межах Північно-Західного району УЩ, а також кам'яний матеріал з колекції геологічного факультету Київського національного університету ім. Тараса Шевченка.

Кар'єром "Пщелі" розкрито східний борт потужного (до декількох сотень метрів) дайкоподібного тіла долеритів. Загальна розкрита потужність тіла перевищує 60 м. Контакт з вмісними метаефузивами клесівської серії та гранітоїдами осницького комплексу має чіткі ознаки біляконтактового загартування долеритів. Безпосередньо на контакті долерити репрезентовані тонкозернистою пухкою породою сірувато-зеленого кольору, які вже на відстані 5–10 см переходять у тонкозернисті досить міцні чорні долерити.

У напрямку центральної частини дайки зернистість долеритів досить швидко зростає і порода через середньозернисту переходить у середньо-крупнозернисту. Вже на відстані 25 м від контакту вперше з'являються малопотужні (2–3 м) тіла габро-пегматитів. Контакт цих тіл з вмісними середньо-крупнозернистими долеритами нерівний, звивистий, хоча зазвичай досить чіткий і різкий.

Петрографічні особливості. За петрографічним складом долерити Томашгородської групи дайок є доволі різноманітними. В. І. Долгова та В. П. Бухарєв [2] виділяли у складі Томашгородської дайки габродолерити, а

© Л. В. Шумлянський, 2008

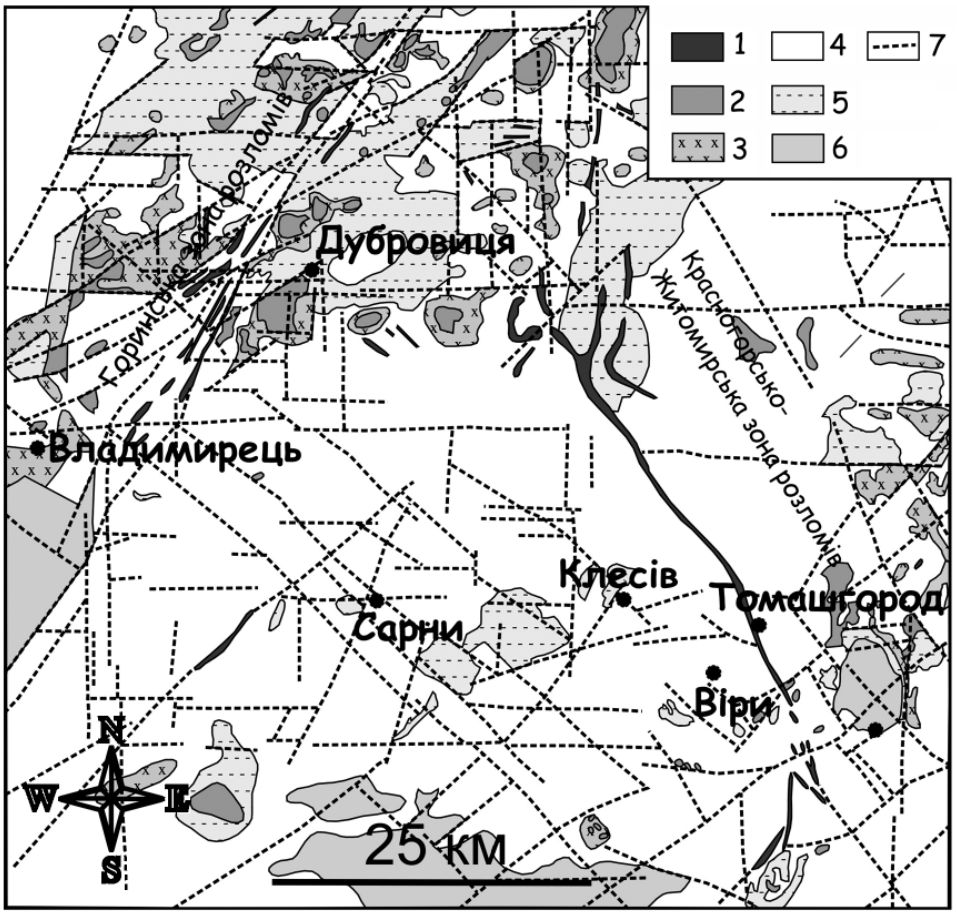


Рис. 1. Схематична геологічна карта району розвитку Томашгородської групи дайок: *1* — породи Томашгородської групи дайок, а також близькі за складом долерити та габро-долерити; *2* — основні породи осницького комплексу; *3* — діорити та габро-діорити осницького комплексу; *4* — гранітоїди осницького комплексу; *5* — метаефузиви та метаосадові породи клесівської серії; *6* — гранітоїди житомирського комплексу; *7* — розломи

також олівінові та олівін-двопіроксенові габродолерити. Ми, вивчаючи будову дайок Томашгородської групи, розрізняємо породи, що їх складають, перш за все, за текстурно-структурними особливостями. Так, ми виділяємо три головні відміни долеритів: 1 — біляконтактові дрібнозернисті, нерідко — порфірові, долерити, 2 — середньо-крупнозернисті габродолерити основного об'єму дайок, 3 — пегматоїдні габроїди.

Досліджений автором *контактовий долерит*, відібраний у кар'єрі "Пщелі" безпосередньо з контакту з вмісними лептитами, являє собою дуже сильно змінену (хлоритизовану та амфіболізовану) порфірову дрібнозернисту породу. Плагіоклаз складає ~ 50 % її об'єму, хлорит-амфіболовий агрегат — до 30, біотит та рудні мінерали — до 10 кожен. Порфірові вкраплення складають до 5 % об'єму породи та репрезентовані таблитчастими кристалами плагіоклазу розміром до 0,5 × 1,5–2,0 мм. Грані кристалів виглядають слаборезорбованими. Плагіоклаз вкраплень практично повністю заміщений агрегатом новоутворених мінералів (переважно пелітизований). Основна маса породи складена дрібними, сильно зміненими (пелітизованими, хлоритизованими) ідіоморфними таблитчастими кристалами плагіоклазу розміром до 0,05 × 0,1 мм, в інтерстиціях між якими розташовані повністю змінені (хлоритизовані, амфіболізовані) кристали темноколірних мінералів. Тут же знаходяться дрібні (0,05 мм) ізометричні кристали рудного

мінералу. Крім того, в породі присутні до 10 об. % досить крупні (до 0,5–1,0 мм) пойкілобластові вкраплення темно-червоно-коричневого біотиту, що містять численні включення кристалів плагіоклазу основної маси.

У напрямку до центральної (осьової) частини дайки дрібнозернисті контактові долерити швидко переходять в середньо-крупнозернисті габродолерити, які є досить різноманітними за мінеральним складом. Нами виділені такі відміни: долерити (плагіоклаз-клінопіроксенові породи), піжонітові долерити (плагіоклаз + клінопіроксен + піжоніт) та олівінвмісні долерити (плагіоклаз + олівін + + піроксен(и)). Ніякої закономірності у розташуванні цих порід за розрізом дайок не виявлено. Стислий опис відмін долеритів наведено нижче.

Долерити (плагіоклаз-клінопіроксенові) являють собою середньо-, рівномірнозернисті породи з переважно офітовими структурами. Мінеральний склад більш-менш сталий, об. %: плагіоклаз — ~ 55–60, клінопіроксен (нерідко значною мірою амфіболізований) — 35–40, рудні мінерали — 2–5, біотит — до 5, кварц.

Плагіоклаз репрезентований таблитчастими, непогано сформованими кристалами розміром до 0,5 × 2,0 (іноді — до 4,5) мм. Нерідко спостерігається зональність, іноді — дуже чітка, з ідіоморфною центральною зоною. Окремі зерна плагіоклазу мають зубчасту облямівку доростання, значно більш кислу за складом, ніж основна частина кристала. У виключно рідкісних випадках спостерігались ознаки протоклазу, коли фрагменти більш ранніх кристалів плагіоклазу "цементувались" в єдине таблитчасте зерно незначно більш кислим за складом плагіоклазом.

По відношенню до клінопіроксену плагіоклаз може бути як різко ідіоморфним, з формуванням офітових структур, так і слабо ксеноморфним.

Клінопіроксен долеритів може бути репрезентований як ідіоморфними коротко-призматичними зернами розміром до 1–1,5 мм, так і інтерстиційними, різко ксеноморфними виділеннями розміром до 2 мм. В окремих зернах простежується оптична зональність. Клінопіроксен розподілений у породі дещо нерівномірно, інколи утворює явні скупчення. У свіжих долеритах навколо кристалів клінопіроксену спостерігається розвиток облямівок, репрезентованих зеленою роговою обманкою, яка, очевидно, кристалізувалась безпосередньо у магматичну стадію. У змінених долеритах клінопіроксен значною мірою, іноді — практично цілком, заміщується погано сформованою синьо-зеленою роговою обманкою або яснозабарвленим у зеленуваті тони амфіболом типу актиноліту. Нерідко спостерігається також розвиток новоутвореного біотиту.

Рудні мінерали доволі різноманітні за формами виділення. Зазвичай вони репрезентовані ізометричними скелетними кристалами ~ 0,1 мм, на контактах з плагіоклазом облямованими біотитом. В окремих випадках рудні мінерали утворюють крупні (до 3–5 мм) інтерстиційні виділення, що цементують собою кристали плагіоклазу та клінопіроксену, формуючи ділянки сидеронітової структури. У такому випадку рудний мінерал не просто виповнює інтерстиційний простір, а активно кородує кристали плагіоклазу та клінопіроксену. На контактах з плагіоклазом також набуває розвитку тонкозернистий слюдистий агрегат.

Біотит, окрім формування облямівок навколо рудного, зустрічається також у вигляді погано сформованих таблитчастих зерен розміром до 1 мм, що плеохроюють в червоно-коричневих тонах. Зрідка спостерігається наявність зеленого біотиту, більш пізнього по відношенню до червоно-коричневого. Місцями слабо заміщується хлоритом.

Кварц часто зустрічається у вигляді дрібних інтерстиційних виділень.

Піжонітові долерити за структурними особливостями є близькими до долеритів. Це — середньо-, рідко — крупнозернисті, рівномірнозернисті, офітові до габро-офітових породи, з масивними текстурами, виключно рідко — з деякою лінійністю у розташуванні кристалів плагіоклазу. Мінеральний склад досить

витриманий, об. %: плагіоклаз — до 55–65; піроксени, репрезентовані авгітом та піжонітом — до 30–35; рудні мінерали — від 1 до 3–5, рідко — до 10; біотит — до 2–3; у невеликій кількості спостерігаються також олівін, кварц, калієвий польовий шпат (КПШ), рогова обманка, апатит.

Плагіоклаз за своїм положенням в породі не відрізняється від плагіоклазу долеритів. Піроксен же, на відміну від описаних вище долеритів, в піжонітових долеритах може бути репрезентований або авгітом та піжонітом, або лише піжонітом. Останній зазвичай зустрічається у вигляді ізометричних або короткопризматичних кристалів розміром ~ 1, іноді — до 3–4 мм. За ступенем ідіоморфізму кристали піжоніту в межах навіть одного шліфа можуть варіювати від чітко ідіоморфних до різко ксеноморфних. У піжоніті нерідко спостерігається блокове погасання, а також доволі чітка зональність з добре вираженими ідіоморфними центральними зонами. Окремі кристали містять незакономірні зернисті структури розпаду, які можуть розвиватись або в крайових (переважно), або в центральних частинах зональних кристалів.

На відміну від долеритів, піроксени піжонітових долеритів зберігаються більш-менш свіжими. Лише іноді навколо них спостерігаються облямівки зеленої рогової обманки.

Біотит, рудні мінерали та кварц за своїм положенням в породі не відрізняються від описаних у долеритах. В окремих шліфах у інтерстиціях було зустрінуто невелику кількість КПШ і апатиту.

Як долерити, так і піжонітові долерити можуть містити невелику (від 1 до 10 %) кількість олівіну, переходячи в *олівінвмісні долерити*. Це — дрібно-середньозернисті до середньо-крупнозернистих, рівномірно-, гіпідіоморфнозернисті, переважно субофітові породи з масивними текстурами. Мінеральний склад досить невитриманий, об. %: плагіоклаз — від 50 до 65–70, піроксени (авгіт, піжоніт, іноді — невелика кількість гіперстену) — від 20 до 40, олівін — від 1 до 10, рудні — від 1–2 до 5–7, біотит — 1–2, іноді — до 3–4, рогова обманка — до 1–2. Інтерстиційні мінерали (1–3 %) репрезентовані кварцом та КПШ, акцесорні — апатитом, новоутворені — хлоритом, серпентином, карбонатом.

Плагіоклаз за своїм структурним положенням відповідає плагіоклазу безолівінових долеритів. Співвідношення плагіоклазу з олівіном за ступенем ідіоморфізму приблизно рівні. Піроксени, репрезентовані переважно авгітом та піжонітом, зазвичай займають інтерстиційне положення. Досить часто проявляють чіткий ксеноморфізм по відношенню до плагіоклазу; до олівіну — ксеноморфні. В окремих шліфах спостерігалось двійникування кристалів авгіту, іноді відзначались також варіолітові зростання. Місцями навколо кристалів олівіну розвиваються гіперстенові облямівки. Піроксени олівінвмісних долеритів переважно свіжі, лише місцями відзначався розвиток безбарвного амфіболу типу актиноліту по кристалах авгіту. Олівін спостерігається у вигляді досить нечисленних ізометричних або овальних зерен розміром 1–2 мм. Зазвичай свіжий, але в деяких шліфах значною мірою серпентинізований. Біотит в описуваних породах репрезентований непогано сформованими дрібними (до 0,3–0,4 мм) таблитчастими кристалами з сильним плеохроїзмом — від майже безбарвного до темно-коричневого. Іноді відмічений зелений біотит, що формує як самостійні кристали, так і, частіше, облямівки навколо бурого.

Рудні мінерали, кварц, КПШ, апатит за структурним положенням не відрізняються від описаних вище.

У всіх шліфах олівінових долеритів наявні ясно-зелені або трав'яно-зелені кристали рогової обманки, що формують як самостійні інтерстиційні виділення, так і облямівки навколо кристалів піроксену.

Пегматоїдні долерити — вельми характерні породи Томашгородської групи дайок. За потужності дайок до декількох сотень метрів вперше вони з'являються

вже на відстані 20–25 м від контакту, отже, притаманні не лише центральним частинам тіл. Пегматоїдні долерити спостерігаються у вигляді незакономірної, неправильної форми лінзовидних тіл та жил потужністю від перших сантиметрів до 1–2 м, контакти з вмісними середньо-крупнозернистими долеритами досить чіткі. Пегматоїдні долерити візуально відрізняються не лише значно (до 1 см та крупніше) збільшеним розміром кристалів, а і наявністю ділянками великої кількості окиснорудних мінералів, а в інших випадках — більш кислого матеріалу. Місцями в пегматоїдних долеритах спостерігались незначні за розмірами сегрегації сульфідних мінералів.

Структури пегматоїдних долеритів крупнозернисті, місцями — до дуже крупнозернистих, рівномірно-, гіпідіоморфнозернисті, іноді — симплектитові. У ділянках інтенсивного розвитку новоутворених мінералів структури переходять в лепідобластові. Текстури зазвичай масивні. Мінеральний склад цих порід доволі невитриманий, що підкреслює їх значну неоднорідність. Вміст плагіоклазу коливається від 40 до 60 %, кількість клінопіроксену зазвичай становить ~ 30 % (піжоніт не відзначався), хоча в окремих випадках цей мінерал був зовсім відсутній, натомість набував розвитку олівін (до 40 %) та гіперстен (до 10 %). Рудні мінерали складають від 3–5 до 10 % об'єму пегматитів повсякчасно, іноді — в значній кількості спостерігаються біотит (до 10 %), кварц та КПШ. Всі описані нами пегматити містили рогову обманку (до 5–7 %). Звичайним акцесорним мінералом є апатит. Іноді зустрічається циркон, рідко — сфен.

Зазвичай співвідношення плагіоклазу з темноколірними мінералами досить складні — плагіоклаз може проявляти як явний ідіоморфізм, так і, частіше, ксеноморфізм по відношенню до клінопіроксену та олівіну. Нерідко спостерігаються складні симплектитові зростання плагіоклазу з темноколірними мінералами. Плагіоклаз формує таблитчасті, практично незональні кристали, розмір яких значно варіює від шліфа до шліфа, але переважно становить понад 5–7 мм. Місцями спостерігається розвиток альбіту та КПШ в крайових частинах кристалів плагіоклазу. Загалом, цей мінерал зберігається доволі свіжим, хоча місцями заміщується пелітовою масою. Іноді спостерігаються ознаки протоклазу кристалів плагіоклазу, а також деяке їх побуріння. Олівін, що був відзначений лише в окремих зразках пегматоїдних долеритів, репрезентований крупними (> 10 мм) залізистими кристалами, що утворюють грубі симплектитові зростання з плагіоклазом. На контактах з плагіоклазом олівін зазвичай облямований потужними (до 1–2 мм) виділеннями ортопіроксену, який, у свою чергу, іноді заміщується буро-зеленою роговою обманкою або безбарвним амфіболом типу тремоліту. Клінопіроксен — доволі розповсюджений мінерал пегматоїдних долеритів. Може займати як інтерстиційне по відношенню до плагіоклазу положення, так і бути представленим чітко ідіоморфними таблитчастими зернами розміром до 3–5 мм. Нерідко спостерігаються прості двійники, в окремих випадках — оптична зональність. Практично повсякчасно клінопіроксен зазнає амфіболізації. Рудні мінерали (титаномагнетит) репрезентовані нечисленними, натомість крупними (до 10–15 мм) скелетними та "дендритовими" зернами, що формують щільні зростання з плагіоклазом, клінопіроксеном, олівіном, біотитом та роговою обманкою.

Амфіболи в пегматоїдних долеритах репрезентовані декількома відмінами. Трав'яно-зелена (іноді — із синюватим відтінком) рогова обманка формує облямівки навколо зерен клінопіроксену і симплектитові зростання з титаномагнетитом та є, очевидно, первинно-магматичною. Ясно-зелений, до майже безбарвного, сплутано-волокнистий актиноліт заміщує собою клінопіроксен і, без сумніву, є новоутвореним мінералом. Біотит репрезентований двома відмінами. Більш рання — темно-червоно-коричнева, з дуже сильним плеохроїзмом, утворює іноді помітно деформовані таблитчасті виділення, а також облямівки навколо рудного. Місцями спостерігаються симплектитові зростання з рудним мінералом або,

рідше — з КПШ та кварцом. Навколо включень циркону в біотиті утворюються широкі плеохроїчні облямівки. Більш пізній біотит — трав'яно-зелений, присутній у вигляді самостійних дрібних, погано сформованих, іноді — віялоподібних виділень. Кварц та КПШ утворюють переважно різко ксеноморфні інтерстиційні виділення.

Апатит утворює доволі крупні (до 0,5 × 2–4 мм) тичкуваті кристали, іноді футляровидні (з центральною порожниною). Утворює включення в плагіоклазі, гіперстені, біотиті, роговій обманці, рудному мінералі, в олівін лише слабо вростає.

В одному зі шліфів було описано пегматит, що за складом відповідає кварцовому діориту до гранодіориту. Структура цієї породи середньозерниста до крупнозернистої, рівномірно-, гіпідіоморфнозерниста. Текстура масивна. Мінеральний склад, об. %: плагіоклаз — 40–45, КПШ — до 20, кварц — 15, рогова обманка — до 10, біотит — 5–7, релікти клінопіроксену — до 3–4, рудні мінерали — 2–3. Акцесорії репрезентовані апатитом. Основу породи складають крупні (до 5–6 мм) таблитчасті кристали плагіоклазу гіпідіоморфного вигляду, в які нерідко занурені виділення темноколірних мінералів. При цьому рогова обманка часто формує в тілі кристалів плагіоклазу "віялоподібні" агрегати, що розростаються з єдиного центру. КПШ утворює крупні (до 3–4 мм) ксеноморфні, інтерстиційні по відношенню до плагіоклазу зерна, що містять включення темноколірних мінералів, а також кварцу. Останній формує численні ізометричні ксеноморфні зерна розміром до 1–2 мм. Клінопіроксен — явно реліктовий мінерал, репрезентований нечисленними ідіоморфними кристалами призматичної форми розміром до 1 × 2 мм. Повсякчасно оточені реакційними облямівками, складеними роговою обманкою, іноді — з домішкою біотиту. Рогова обманка розвивається у вигляді погано сформованих призматичних кристалів брудно-трав'яно-зеленого кольору, нерідко — з синюватим відтінком. Біотит — непогано сформовані, досить крупні (до 1–2 мм) таблички з вельми інтенсивним плеохроїзмом від ясно-жовтого до темно-червоно-коричневого. Часто містить включення рудних мінералів. Останні зазвичай утворюють сильно видовжені, до тичкуватих, іноді — пустотілі кристали ільменіту розміром до 0,4 × 4 мм. Апатит спостерігається у вигляді численних дуже дрібних (до 0,05 мм) кристалів, розсіяних в тілі польових шпатів.

Хімічний склад породоутворювальних мінералів пегматоїдних долеритів.

Таблиця 1. **Хімічний склад польових шпатів у породах Томашгородської групи дайок**

Проба	78/32,3							03-T8	03-O2	03-T9
Метод аналізу	Мікрозондовий							Рентген-флюоресцентний монофракції		
Мінерал	Плагіоклаз					КПШ		Польовий шпат		
SiO_2	56,37[1]	56,40[2]	55,71	57,42[1]	58,78[2]	62,86	64,38	55,69	55,01	59,10
Al_2O_3	27,61	28,05	26,49	26,94	26,69	17,27	17,70	26,20	27,25	24,13
FeO	0,53	0,57	2,13	0,45	0,24	0,60	0,86	0,62	0,58	0,45
CaO	11,36	11,23	9,97	10,08	9,35	—	—	9,73	10,48	6,57
Na_2O	4,06	4,25	4,33	4,91	5,36	0,35	0,27	5,42	5,18	7,17
K_2O	0,36	0,40	0,19	0,28	0,25	16,79	16,99	0,63	0,49	0,53
Сума	100,29	100,90	98,82	100,08	100,66	97,87	100,21	98,29	98,99	97,95
Ab	38	40	43	46	51	3	2	48	46	64
An	60	58	56	52	48	0	0	48	51	33
Or	2	2	1	2	1	97	98	4	3	3
Ba	—	—	—	—	—	—	—	288	268	441
Sr	—	—	—	—	—	—	—	169	155	246
Ce	—	—	—	—	—	—	—	10	14	22
Rb	—	—	—	—	—	—	—	13	10	14

П р и м і т к а. [1] – центральна частина зерна; [2] – крайова частина зерна.

Хімічний склад породоутворювальних мінералів досліджувався раніше В. І. Долговою та В. П. Бухарєвим [2], які наводять невелику кількість результатів не дуже якісних мікрозондових аналізів з долеритів, відібраних в районі с. Карпилівка. Нами було досліджено хімічний склад головних породоутворювальних мінералів з одного зразка слабо зміненого пегматоїдного долериту, відібраного зі св. 78 (гл. 32,3 м), за допомогою мікрозондового аналізу, а також хімічний склад монофракцій клінопіроксену, плагіоклазу та рудних мінералів, виділених з пегматоїдних долеритів Томашгородського та Олександрівських кар'єрів (зр. 03-О2, 03-ОЛ2, 03-Т8).

Плагіоклаз має доволі несталий хімічний склад. Так, за даними [2], він варіює від An_{57} до An_{33}; за результатами наших мікрозондових аналізів, склад плагіоклазу у зр. 78/32,3 коливається від $An_{60}Ab_{38}Or_2$ до $An_{48}Ab_{51}Or_1$, при цьому центральні частини кристалів на два–чотири номери більш основні, ніж крайові. У тому ж зразку виявлений КПШ, що має склад $Ab_{2-3}Or_{98-97}$. Хімічний склад монофракцій плагіоклазу дещо більш кислий та варіює від $An_{51}Ab_{46}Or_3$ до $An_{33}Ab_{64}Or_3$; вміст барію в плагіоклазі змінюється від 268 до 441 г/т, стронцію — від 155 до 246, рубідію — від 10 до 14 та залежить від концентрації альбітового міналу — чим вона вища, тим більш високим є вміст перерахованих елементів (табл. 1).

Згідно з даними [2], склад піроксенів долеритів Томашгородської групи дайок вельми непостійний. Були виявлені як ромбічні піроксени ($En_{60-58}Fs_{36-39}Wo_{4-3}$), так і клінопіроксени складу $En_{30}Fs_{35}Wo_{35}$, $En_{46}Fs_{30}Wo_{24}$ та $En_{47}Fs_{15}Wo_{37}$. Нами досліджувались лише моноклинні піроксени. Отримані результати лежать всередині

Таблиця 2. **Хімічний склад клінопіроксенів у породах Томашгородської групи дайок**

Номер проби	78/32,3					03-О2	03-ОЛ2	03-Т8
Метод аналізу	Мікрозондовий					Рентген-флюоресцентний монофракції		
SiO_2	54,18[1]	53,84[2]	50,44	50,51	54,47	48,20	49,16	48,59
TiO_2	0,44	0,99	0,88	0,89	—	1,17	1,19	0,70
Al_2O_3	1,93	2,10	2,39	2,40	0,78	2,54	2,59	2,36
FeO	13,83	16,56	16,95	16,73	20,30	19,52	19,91	18,88
MnO	0,34	0,34	0,44	0,34	0,36	0,37	0,38	0,34
MgO	15,30	12,72	12,06	12,10	11,31	12,85	13,10	14,61
CaO	11,98	11,99	16,53	16,43	13,31	13,39	13,66	12,27
Na_2O	0,22	0,13	0,26	—	0,13	0,20	0,20	0,12
K_2O	0,12	0,13	0,13	0,09	0,11	0,07	0,07	0,04
Сума	98,33	98,81	100,08	99,48	100,86	98,29	100,25	97,91
En	48	42	36	36	35	38	38	43
Fs	24	30	28	28	35	33	33	31
Wo	27	28	36	35	30	29	29	26
Ba	—	—	—	—	—	22,1	179,2	40,1
Ce	—	—	—	—	—	10,0	63,7	29,7
Cr	—	—	—	—	—	197,8	55,0	88,2
V	—	—	—	—	—	454,0	572,7	490,2
Rb	—	—	—	—	—	5,5	—	4,6
Sr	—	—	—	—	—	14,9	—	12,8
Y	—	—	—	—	—	37,3	—	32,9
Zr	—	—	—	—	—	101,6	—	34,6
Nb	—	—	—	—	—	1,8	—	0,8
Th	—	—	—	—	—	2,9	—	5,2
U	—	—	—	—	—	8,1	—	6,2
Pb	—	—	—	—	—	5,3	—	1,4
Co	—	—	—	—	—	60,5	—	57,1
Cu	—	—	—	—	—	50,8	—	28,4
Ga	—	—	—	—	—	42,0	—	42,3
Ni	—	—	—	—	—	230,5	—	158,0
Zn	—	—	—	—	—	142,5	—	149,5

П р и м і т к а. [1] — центральна частина зерна; [2] — крайова частина зерна.

поля, визначеного в роботі [2] (табл. 1), і в цілому належать до авгітів. Вміст рідкісних та розсіяних елементів в цих авгітах наведено у табл. 2.

Також нами проаналізований хімічний склад рудних мінералів, репрезентованих титаномагнетитом та ільменітом. Склад титаномагнетиту доволі сталий (табл. 1). Вміст ульвошпінелевого міналу коливається від 48 до 54 мол. %. За результатами мікрозондового аналізу, в титаномагнетиті зафіксована значна (5,12 %) домішка глинозему, хоча в монофракціях магнетитів вміст глинозему набагато нижчий. Водночас існує закономірний зворотній зв'язок між вмістом титану та алюмінію в титаномагнетиті. Присутність значної домішки кремнезему у монофракціях титаномагнетиту свідчить, очевидно, про присутність силікатної фази в монофракції. Вміст рідкісних та розсіяних елементів у монофракціях титаномагнетитів наведено в табл. 3. Відзначимо доволі високий вміст ванадію, що закономірно зменшується зі зростанням вмісту титану (і, отже, збільшується зі збільшенням вмісту глинозему).

Склад ільменіту більш невитриманий і коливається від практично чистого ільменіту з незначною домішкою марганцю до значно окисненого ільменіту, що містить до 23 мол. % гематитового міналу. З постійних домішок слід відзначити

Таблиця 3. **Хімічний склад рудних мінералів (титаномагнетиту та ільменіту) в породах Томашгородської групи дайок**

Мінерал	Магнетит			Ільменіт				
Номер проби	78/32,3	03-Т8	03-Т9	78/32,3		03-ОЛ2	03-Т9	03-Т8
Метод аналізу	Мікро-зондовий	Рентген-флюоресцентний монофракції		Мікрозондовий		Рентген-флюоресцентний монофракції		
SiO_2	0,30[1]	2,72	4,30	0,15[1]	0,20	5,08	5,57	6,10
TiO_2	15,24	17,86	18,55	48,41	52,35	43,86	42,27	37,84
Al_2O_3	5,12	1,83	0,91	—	—	1,30	1,72	1,89
FeO	75,93	74,38	73,36	50,41	45,93	50,82	49,54	53,39
MnO	0,24	0,29	0,63	0,65	1,49	1,21	1,37	0,58
MgO	0,17	0,37	0,47	0,28	0,14	0,57	0,45	0,63
Cr_2O_3	0,33	—	—	—	—	—	—	—
V_2O_3	0,93	—	—	0,24	0,13	—	—	—
ZnO	0,44	—	—		0,22	—	—	—
NiO	0,15	—	—	0,06	—	—	—	—
Сума	98,84	97,45	98,22	100,20	100,46	102,83	100,92	100,43
Ilm	—	—	—	0,93	1,00	0,86	0,86	0,77
Hem	—	—	—	0,07	0,00	0,14	0,14	0,23
Usp	0,48	0,52	0,54	—	—	—	—	—
Mt	0,52	0,48	0,46	—	—	—	—	—
Co	—	176	148	—	—	—	—	—
Cr	—	39	83	—	—	74	111	81
Mn	—	2088	4289	—	—	8383	10454	4572
Nb	—	18	16	—	—	174	130	180
Ni	—	150	62	—	—	65	60	114
V	—	3933	2389	—	—	617	564	1099
Zn	—	1613	282	—	—	100	129	163
Zr	—	200	172	—	—	407	724	1179
Cu	—	—	—	—	—	500	121	322

П р и м і т к а. [1] — продукт розпаду титаномагнетиту.

Таблиця 4. **Хімічний склад порід Томашгородської групи дайок**

Номер проби	78/18,1	03-Т4	03-Т5	03-О2	03-ОЛ1	У6700	03-Т3	03-О1	03-Т1	03-Т10	03-Т2	03-ОЛ2	78/32,3	03-Т6	03-Т7	03-Т8	03-Т9
Порода	Олівіновий долерит					Піжонітовий долерит			Біляконтактові долерити			Пегматит					
SiO_2	50,36	49,74	49,33	49,68	48,64	50,77	50,33	49,40	50,22	51,04	49,88	57,26	47,11	48,89	45,59	48,86	50,16
TiO_2	1,39	1,26	1,11	1,71	2,19	1,16	1,06	1,21	1,90	1,90	1,50	1,85	3,57	1,96	2,74	2,24	2,83
Al_2O_3	14,72	15,34	13,88	13,80	14,56	14,90	16,96	15,45	19,81	17,93	15,25	12,57	11,96	12,09	10,58	14,30	13,52
Fe_2O_3	13,42	14,15	15,01	16,71	15,29	13,25	11,99	13,42	11,69	16,23	15,23	13,25	18,72	18,10	25,49	17,22	19,54
MnO	0,18	0,19	0,21	0,22	0,20	0,19	0,17	0,19	0,14	0,31	0,21	0,22	0,2	0,24	0,30	0,22	0,24
MgO	4,44	5,98	6,76	5,79	4,84	6,87	5,36	5,81	3,24	4,58	5,49	3,03	2,37	5,97	3,22	4,34	3,95
CaO	10,68	9,87	9,65	8,90	8,72	10,60	10,29	9,77	6,21	2,52	9,81	4,66	8,09	9,04	6,88	8,78	5,79
Na_2O	2,37	2,53	2,15	2,36	2,91	2,09	2,42	3,21	4,66	4,50	2,28	4,00	2,04	2,22	2,34	2,86	3,07
K_2O	0,66	0,62	0,53	0,72	0,96	0,48	0,47	0,55	0,84	1,13	0,64	3,36	1,13	0,75	1,34	1,00	1,07
P_2O_5	0,23	0,17	0,11	0,19	0,32	0,11	0,09	0,12	0,24	0,23	0,18	0,37	0,33	0,19	0,93	0,35	0,31
В. п. п.	0,10	0,10	0,94	0,00	—	0,14	1,07	0,33	5,25	6,58	0,25	0,53	1,20	1,10	0,57	0,62	2,21
#Mg	41,0	47,0	48,6	42,1	39,9	52,1	48,4	47,6	36,7	37,2	43,1	32,4	21,0	40,9	21,0	34,6	29,8
Rb	23,1	19,2	21,0	27,5	28,5	14,2	16,4	18,4	25,4	41,5	29,6	93,1	52,2	32,1	58,7	34,4	37,9
Sr	158,0	196,3	168,7	155,4	271,7	156,5	184,1	199,1	188,6	133,8	171,5	223,6	112,1	159,3	153,4	176,3	169,3
Ba	191	205	212	252	451	153	201	179	315	255	228	2174	318	298	448	527	426
V	303	301	267	315	257	295	275	297	423	383	317	157	616	365	120	264	158
Cr	178	68	157	90	91	215	91	177	133	131	99	24	123	59	19	84	26
Co	46	52	45	44	42	—	40	44	40	51	38	36	58	40	47	44	41
Ni	81	41	111	99	54	103	82	83	93	130	82	50	97	86	29	68	32
Cu	94	147	118	127	88	95	89	117	152	148	121	192	216	159	171	185	183
Zn	23	23	97	125	121	96	89	84	77	234	111	133	48	121	207	133	178
Zr	116	104	85	148	175	84	70	77	144	135	115	231	192	155	312	222	253
Nb	6	5	5	8	10	4	5	5	7	8	7	11	13	8	16	10	14
Y	30	34	24	37	35	24	20	24	22	29	29	39	43	38	86	46	57
La	13,8	12,7	—	—	—	8,3	—	—	—	—	—	—	15,2	—	—	—	—
Ce	31,3	29,5	—	—	—	19,6	—	—	—	—	—	—	38,3	—	—	—	—
Pr	4,1	3,8	—	—	—	2,6	—	—	—	—	—	—	5,3	—	—	—	—
Nd	17,9	18,1	—	—	—	11,9	—	—	—	—	—	—	24,4	—	—	—	—
Sm	4,4	4,7	—	—	—	3,1	—	—	—	—	—	—	6,3	—	—	—	—
Eu	1,3	1,9	—	—	—	1,1	—	—	—	—	—	—	1,5	—	—	—	—
Gd	4,9	5,4	—	—	—	3,6	—	—	—	—	—	—	7,2	—	—	—	—
Tb	0,8	0,9	—	—	—	0,6	—	—	—	—	—	—	1,2	—	—	—	—
Dy	5,0	5,5	—	—	—	3,9	—	—	—	—	—	—	7,5	—	—	—	—

Закінчення табл. 4.

Номер проби	78/18,1	03-Т4	03-Т5	03-О2	03-ОЛ1	У6700	03-Т3	03-О1	03-Т1	03-Т10	03-Т2	03-ОЛ2	78/32,3	03-Т6	03-Т7	03-Т8	03-Т9
Порода	Олівіновий долерит					Піжонітовий долерит			Біляконтактові долерити				Пегматит				
Ho	1,0	1,2				0,8							1,5				
Er	3,0	3,4				2,4							4,5				
Tm	0,5	0,5				0,4							0,7				
Yb	2,8	3,2				2,3							4,3				
Lu	0,4	0,5				0,4							0,7				
Hf	3,4	3,2				2,2							5,6				
Ta	0,2	0,3				0,9							0,9				
Th	2,2	1,5				1,3							4,0				
U	0,5	0,5				0,4							1,0				

MnO, вміст якого коливається від 1,49 до 0,61 мас. %. Хімічний склад монофракцій наведено в табл. 3, з якої видно, що ільменіт характеризується підвищеним вмістом, г/т: марганцю — 4600–10500, ніобію — 130–180, хрому — 74–111, нікелю — 60–115, ванадію — 565–1100, цинку — 100–165, цирконію — 410–1200 та міді — 120–500.

Хімічний склад порід. За хімічним складом породи Томашгородської групи дайок є доволі різноманітними, що пов'язане зі значним ступенем їх диференційованості. Як зазначено вище, тут можуть бути виділені долерити, піжонітові долерити та олівінвмісні долерити. Хімічний склад порід є несталим, утворюючи тренд диференціації від відносно високомагнезіальних (#Mg = 52,08)[1] до низькомагнезіальних (#Mg = 39,9) (табл. 4).

За петрохімічною класифікацією долерити Томашгородської групи дайок належать до родини базальтів-долеритів, причому найбільш магнезіальні диференціати переходять в поле пікробазальтів, а найбільш диференційовані — в поле андезібазальтів. Це типові толеїти нормального ряду (рис. 2).

Варіації складу за породними відмінами. a. К о н т а к т о в і п о р о д и. Як зазначено вище, породи, що залягають безпосередньо в ендоконтактовій зоні Томашгородської дайки, сильно змінені післямагматичними процесами. Так, для них є характерним аномально високий вміст Al_2O_3, Na_2O, Ni, низький — CaO, Zr, Y, а також нестійкий вміст MnO та Zn. Очевидно, це пов'язане зі значною змінністю контактових порід автометасоматичними процесами. В той же час середньозернистий долерит, відібраний на відстані 50 см від контакту (зр. 03-Т2), не зважаючи на доволі сильну амфіболізацію (спостерігаються лише релікти клінопіроксену, що зазвичай замінюється роговою обманкою та актинолітом), зберігає, вочевидь, свій первинний хімічний склад. Ми розглядаємо його як такий, що наближується до первинного складу магматичного розплаву, за рахунок кристалізації якого і утворилися долерити Томашгородської групи дайок. Зазначена порода характеризується доволі помірною магнезіальністю (#Mg = 43) і на всіх діаграмах розташовується в межах лінійного тренду диференціації.

b. П і ж о н і т о в і д о л е р и т и. Ці породи є найбільш високомагнезіальними (#Mg = 47,57–52,08) зі всіх проаналізованих нами відмін долеритів Томашгородської групи дайок. Вони характеризуються "примітивним"

[1] $\#Mg = MgO/(MgO + FeO + 0{,}9 \cdot Fe_2O_3) \cdot 100$, ат. кільк.

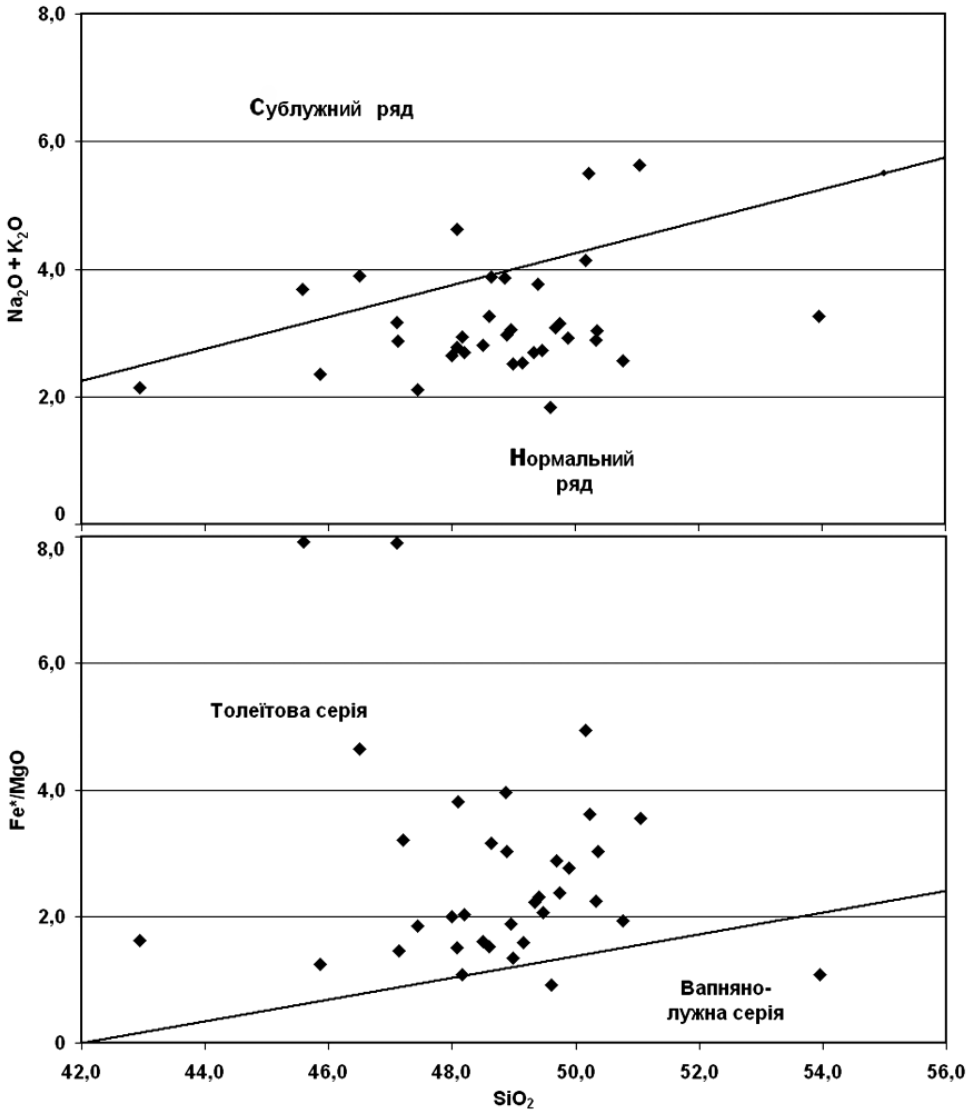


Рис. 2. Серіальна належність порід Томашгородської групи дайок. Фігуративні точки побудовані за фондовими матеріалами та аналізами, виконаними під час цього дослідження

складом (табл. 4, рис. 3). На всіх діаграмах в координатах #Mg — елемент (оксид) ці породи розташовуються на магнезіальному боці тренду диференціації. На хондрит-нормованій діаграмі розподілу РЗЕ (рис. 4) піжонітові долерити виявляють найбільш низький серед усіх порід вміст РЗЕ. При цьому крива розподілу є пологою (вміст легких РЗЕ перевищує хондритовий у 20–22 рази, а важких — у 10 разів), без європієвої аномалії. Доволі помітною є позитивна аномалія тулію (Tm* = 1,11). Зазначимо, що тулієва аномалія в тій чи іншій мірі притаманна всім породам Томашгородської групи дайок.

с. О л і в і н о в і д о л е р и т и. Зі зменшенням магнезіальності піжонітові долерити переходять в олівінвмісні та олівінові долерити, які формують ділянку трендів диференціації від піжонітових долеритів до габро-пегматитів (#Mg = 39,87–48,57), охоплюючи і поле складу приконтактових долеритів. Отже, за своїми петро- та геохімічними характеристиками ці породи наближуються до складу вихідного розплаву.

На діаграмах розподілу РЗЕ олівінові долерити утворюють лінії, в цілому

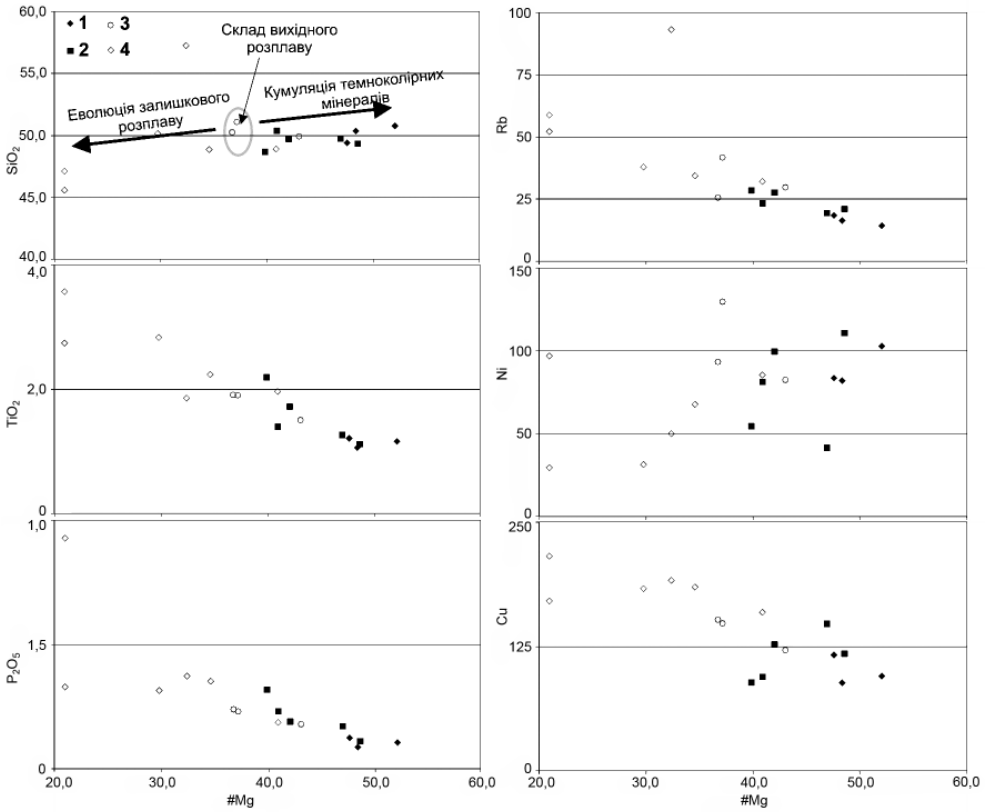


Рис. 3. Варіаційні діаграми залежності вмісту головних петрогенних компонентів та малих елементів у породах Томашгородської групи дайок: *1* — піжонітові долерити; *2* — олівінові долерити; *3* — біляконтактові породи; *4* — пегматити

паралельні тренду піжонітових долеритів, але дещо зміщені у бік більш високих значень концентрації (вміст легких РЗЕ становить 30–37 разів хондритового, а важких — 11–13 хондритового). У цих породах зустрічаються слабо виражені європієві аномалії — як позитивна (Eu* = 1,14), так і негативна (Eu* = 0,87). Аномалія тулію становить ~ 1,08–1,09.

d. Г а б р о - п е г м а т и т и. Вони, в цілому, продовжують лінійний тренд, визначений піжонітовими і олівіновими долеритами у бік нижчих значень магнезіальності (#Mg = 20,97–40,88). Завдяки значній варіативності свого мінерального складу ці породи характеризуються дуже несталим хімічним складом (рис. 3) та аномальними значеннями вмісту тих чи інших хімічних елементів.

На діаграмі розподілу РЗЕ зразок пегматиту відзначається найвищим серед всіх досліджених порід Томашгородської групи дайок вмістом за дуже пологого нахилу лінії розподілу. Так, вміст легких РЗЕ становить 40–41 разів від хондритового, в той час як важких — 17 разів від хондритового. Пегматиту притаманна значна негативна європієва аномалія — 0,70. Аномалія тулію найменша серед досліджених порід і становить лише 1,06.

Таким чином, на всіх варіаційних діаграмах залежності вмісту оксиду (елементу) від магнезіальності породи простежуються чіткі тренди диференціації: з ростом магнезіальності поступово зменшуються значення вмісту SiO_2, TiO_2, заліза, MnO, Na_2O, K_2O, P_2O_5, Rb, Ba, Cu, Zn, Zr, Nb, Y, РЗЕ та збільшуються — Al_2O_3, CaO, Sr, Cr, Co, Ni.

Розподіл рідкісних та розсіяних елементів. Всі породні різновиди Томашгородської групи дайок характеризуються близьким розподілом рідкісних та розсіяних елементів. На так званій спайдер-діаграмі (рис. 5) вони утворюють серію субпара-

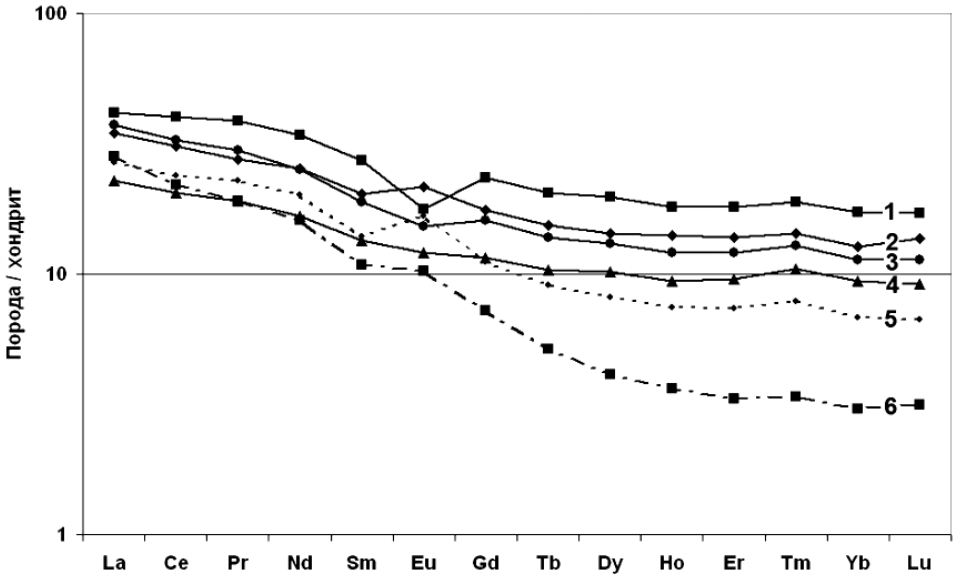


Рис. 4. Хондрит-нормований розподіл РЗЕ у породах Томашгородської групи дайок, у Прутівському інтрузиві та базитах осницького комплексу: *1* — пегматит, зр. 78/32,3; *2* — олівіновий долерит, зр. 78/18,1; *3* — олівіновий долерит, зр. 03-Т4; *4* — піжонітовий долерит, зр. У6700; 5 — дайка долериту, що супроводжує Прутівський масив (здогадний склад вихідного розплаву), зр. 79/229,2; *6* — габро Ясногірського масиву, зр. 03-БАМ1

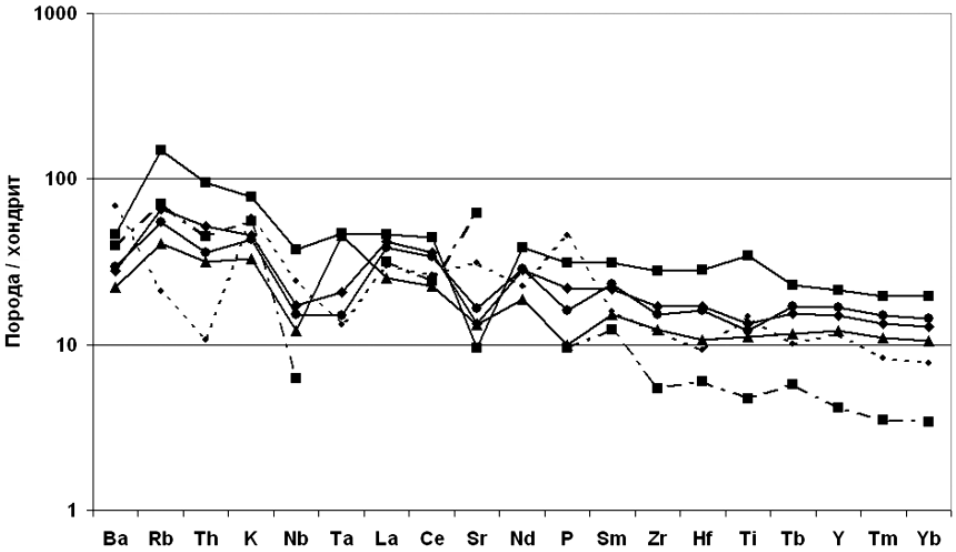


Рис. 5. Хондрит-нормована спайдерграма розподілу рідкісних і розсіяних елементів у породах Томашгородської групи дайок, у Прутівському інтрузиві та базитах осницького комплексу. Умовні позначення ті самі, що і на рис. 4

лельних ліній, які мають спільні риси. До них відносяться: 1 — доволі похилий нахил ліній розподілу від найбільш некогерентних до найбільш сумісних елементів, при цьому в області сумісних елементів лінії стають майже горизонтальними; 2 — для всіх різновидів порід відзначаються доволі чіткі негативні аномалії вмісту барію та стронцію, для олівінових долеритів характерні також негативні аномалії ніобію та танталу, в той час як для піжонітових долеритів та пегматитів — лише ніобію. Для олівінових долеритів притаманні також незначні негативні аномалії фосфору та титану, в той час як в піжонітовому долериті присутня лише негативна аномалія

Таблиця 5. **Ізотопний склад стронцію та неодиму в породах Томашгородської групи дайок**

Зразок	Вміст, г/т		Ізотопні відношення			εSr	Вміст, г/т		Ізотопні відношення			εNd
	Rb	Sr	$^{87}Rb/^{86}Sr$	$^{87}Sr/^{86}Sr_{(0)}$	$^{87}Sr/^{86}Sr_{(1790)}$		Nd	Sm	$^{144}Sm/^{143}Nd$	$^{143}Nd/^{144}Nd_{(0)}$	$^{143}Nd/^{144}Nd_{(1790)}$	
03-T4	22,0	195,9	0,3256	0,710723 ± 7	0,70234	–2,5	16,52	4,34	0,1589	0,512259 ± 8	0,51039	1,3
78/32,3	52,2	112,1	1,3511	0,736995 ± 12	0,70221	–4,4	24,35	6,29	0,1563	0,512196 ± 6	0,51036	0,7
78/18,1	23,1	158,0	0,4233	0,713746 ± 12	0,70285	4,7	17,90	4,36	0,1473	0,512126 ± 18	0,51039	1,4
У6695	—	—	—	—	—	—	12,16	3,22	0,1600	0,512258 ± 7	0,51037	1,0
У6717	14,7	154,9	0,2750	0,710108 ± 18	0,70303	7,2	—	—	—	—	—	—
У6700	14,2	156,5	0,2629	0,709723 ± 13	0,70296	6,2	11,87	3,10	0,1578	0,512364 ± 20	0,51051	3,6

фосфору, а в пегматиті — позитивна аномалія титану.

Ізотопний склад стронцію та неодиму. Вік кристалізації Томашгородської дайки визначений з великою точністю [5] та становить 1791,9 ± 4,2 млн рр. З метою визначення ізотопно-геохімічних характеристик порід Томашгородської групи дайок нами було досліджено ізотопний склад стронцію та неодиму в шістьох зразках (табл. 5). Чотири зразки (У6695, У6700, У6717, 03-Т4) репрезентують свіжі габродолерити, розкриті Томашгородським кар'єром ("Пщелі"). Два інші (78/18,1 та 78/32,3) були відібрані зі св. 78 і репрезентують слабо амфіболізоване габро (78/18,1) та доволі сильно змінений габро-пегматит (78/32,3).

Ізотопний склад стронцію. Проаналізовані нами зразки характеризуються доволі сталим ізотопним складом стронцію, перерахованим на вік у 1790 млн рр. (табл. 5). Варіації ізотопного складу цілком укладаються в похибку визначення вмісту рубідію та стронцію, це дозволяє побудувати доволі якісну Rb-Sr ізохрону (рис. 6), яка має наступні параметри: вік — 1751 ± 71 млн рр., первинне відношення $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,70298 ± 70. Отже, вік, визначений Rb-Sr ізохронним методом по валових пробах порід, цілком збігається в межах похибки з віком, отриманим за U-Pb методом по цирконах.

Ізотопний склад неодиму. Виміряний нами ізотопний склад неодиму також є доволі сталим — більшість з проаналізованих проб характеризується близькими значеннями εNd, перерахованими на вік кристалізації (табл. 3). Лише в одній з проаналізованих проб (виміряних з найбільшою похибкою) значення εNd_{1790} становить 3,6, в той час як в усіх інших пробах воно знаходиться в межах 0,7–1,4.

За ізотопно-геохімічними характеристиками породи Томашгородської дайки, подібно до порід Прутівського інтрузиву, є доволі рідкісними утвореннями, оскільки вони розташовуються переважно в першому квадранті на діаграмі εNd — εSr (рис. 7). Отже, їх джерело збагачене одночасно на самарій та рубідій, що є доволі рідкісним явищем, оскільки відношення Sm/Nd та Rb/Sr в ході диференціації поводять себе протилежним чином [10]. Оскільки породи Томашгородської дайки не вирізняються аномально високим вмістом рубідію, то підвищене значення відношення Rb/Sr може пояснюватись низькою для порід цього типу концентрацією стронцію.

Для порід Томашгородської дайки (не зважаючи на відносно невелику кількість наразі доступних результатів аналізів) спостерігається кореляція між ізотопним складом неодиму та стронцію — породи з більш "примітивним" ізотопним складом неодиму (тобто з більш високими значеннями εNd) характеризуються більш "розвиненим" ізотопним складом стронцію (більш високими значеннями εSr — рис. 7). Така закономірність прямо протилежна закономірностям, що спостерігаються

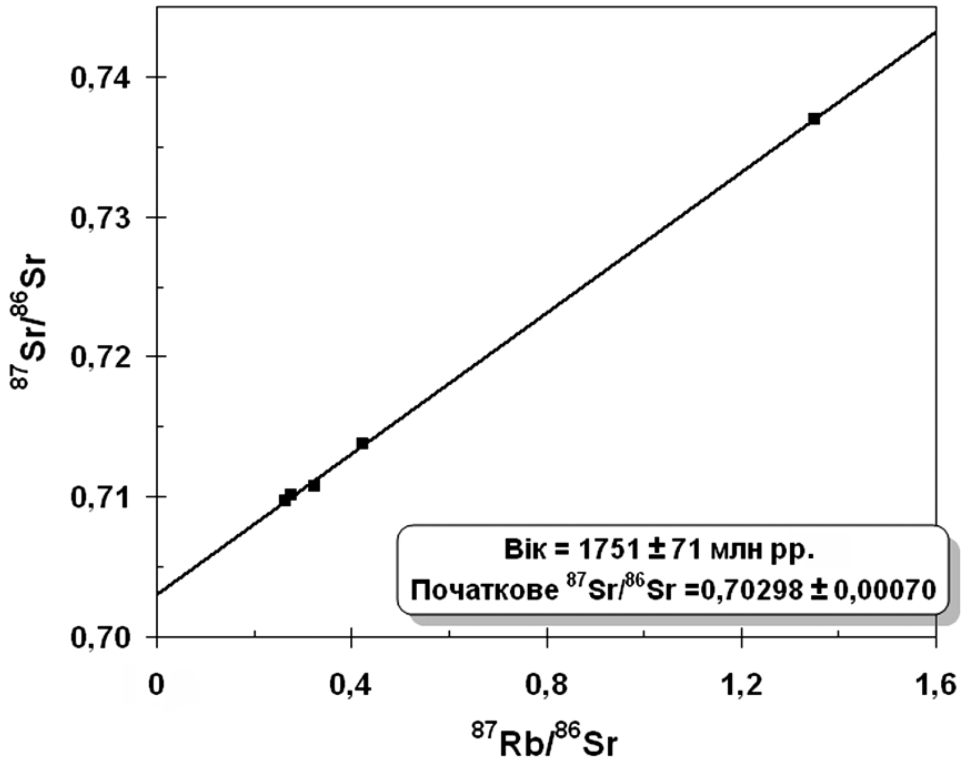


Рис. 6. Rb-Sr ізохрона, побудована для порід Томашгородської дайки

у переважній більшості інших магматичних серій Світу. Подібно до цього, спостерігається кореляція між магнезіальністю порід та їх ізотопним складом — з ростом магнезіальності зростає значення як εNd, так і εSr. Останній факт свідчить, що ці варіації відображають не варіації у джерелі розплаву, а варіації, що виникли у магматичній камері під час фракціонування. Для однофазного інтрузиву така кореляція не мала б спостерігатись, оскільки всі породи кристалізувались із єдиного розплаву, який, за умов своєї гомогенності, повинен був би мати ідентичні ізотопні характеристики. Оскільки ізотопні характеристики проявляють залежність від складу порід, то, очевидно, або розплав був не гомогенним і вкорінювався у декілька фаз (докази чого відсутні), або в ході кристалізації розплаву відбувалась його взаємодія з вмісними породами, що і призвело до втрати ізотопної гомогенності. Втім у будь-якому разі ми не знаходимо пояснень характеру варіацій ізотопного складу стронцію та неодиму в породах Томашгородської дайки.

Обговорення. *Співвідношення порід Томашгородської групи дайок з основними породами прутівського та осницького комплексів.* Томашгородська група дайок тісно просторово асоціює з породами осницького комплексу, в тому числі з основними дайками цього комплексу. Близькість петрохімічних характеристик долеритів Томашгородської дайки і метадолеритів та метагаброїдів осницького комплексу протягом тривалого часу не дозволяли надійно їх розрізняти. Головними відмінностями між ними були помірний метаморфізм та, часто, гранітизація метабазитів осницького комплексу, а також істотно збільшений в них вміст K_2O та P_2O_5. З точки зору вмісту рідкісних та розсіяних елементів, базити осницького комплексу різко збагачені на Rb, Sr, Ba та збіднілі на V, Ni, Cu, Nb. Для діаграм розподілу РЗЕ характерний більш крутий нахил, у порівнянні з долеритами Томашгороду. Такі особливості геохімічного складу свідчать про істотно різні умови формування порід осницького комплексу і Томашгородської групи дайок. Окрім

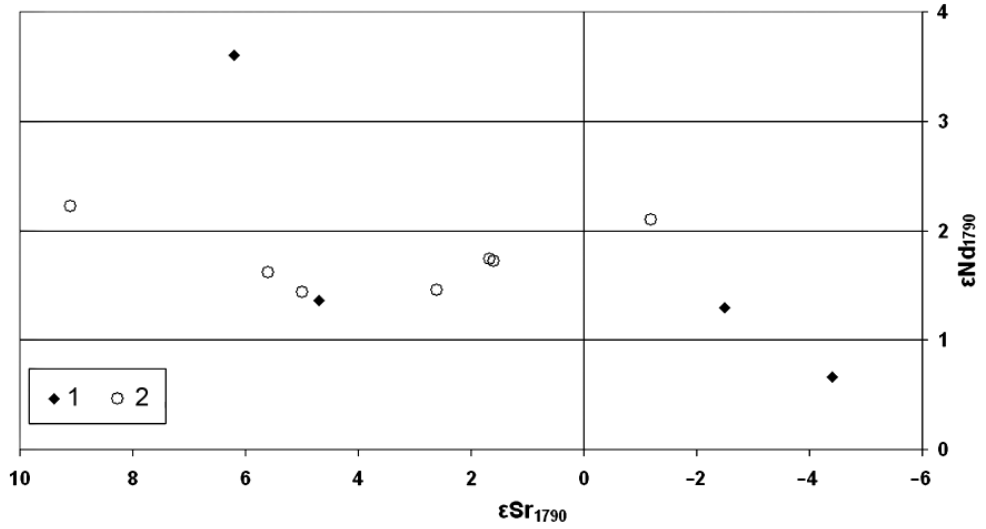


Рис. 7. Взаємна залежність ізотопного стронцію та неодиму в породах Томашгородської дайки (*1*) та Прутівського інтрузиву (*2*, за [4])

того, отримані відомості про вік долеритів Томашгороду однозначно свідчать про відсутність генетичних зв'язків з осницьким комплексом.

За петрографічним складом та геохімічними особливостями долерити Томашгородської групи дайок подібні до долеритів Прутівського інтрузиву. Завдяки цьому деякі автори відносили долерити Томашгороду та Прутівського масиву до однієї асоціації (трапової [6]), формації [1] або ж комплексу [3]. Отримані відомості про вік порід Томашгородської групи дайок та Прутівського масиву [5] свідчать про близькість значень віку формування цих двох геологічних тіл. Крім того, вони мають аналогічні ізотопно-геохімічні особливості, а саме ізотопний склад стронцію та неодиму (рис. 7).

Втім детальне порівняння геохімічних особливостей порід Томашгородської групи дайок та Прутівського масиву вказує на деякі відмінності. Так, долерити Прутівського масиву в цілому характеризуються набагато вищою магнезіальністю та відносно зменшеним вмістом SiO_2. Проте ці особливості можуть бути пояснені більш контрастною диференціацією подібного розплаву. В той же час на спайдерграмах розподілу рідкісних та розсіяних елементів (рис. 5) видно, що породи Прутівського масиву, в порівнянні з Томашгородською дайкою, характеризуються збільшеним вмістом барію, стронцію та фосфору (а також TiO_2, Na_2O, Ni). За цими ознаками Прутівський масив наближується до порід осницького комплексу. Розподіл РЗЕ в долеритах Прутівського інтрузиву характеризується більш крутим нахилом ліній розподілу, що також споріднює долерити Прутівського масиву з базитами осницького комплексу. При цьому концентрації легких РЗЕ в породах Томашгородської дайки та Прутівського масиву практично співпадають.

В цілому, наявні ізотопно-геохімічні, геохімічні та геохронологічні дані свідчать про спорідненість Томашгородської дайки та Прутівського масиву. Відмінності, що спостерігаються у складі їх порід, можна, очевидно, пояснити варіаціями у складі вихідного розплаву, а саме — різним ступенем фракціонування, контамінації або часткового плавлення.

Походження та природа первинного розплаву. Дослідження походження того чи іншого магматичного розплаву передбачає знання про його склад. Як відомо, в розшарованих (диференційованих) масивах склад порід значно відрізняється від складу розплаву, з якого ці породи кристалізувались. Тому такі породи (кумуляти) не можна прямо використовувати для дослідження походження розплаву.

Втім дані про їх склад можна використати для оцінки складу розплавів, з яких кристалізувались ті чи інші мінеральні парагенезиси. Для оцінки складу вихідного розплаву використовують також дані про середньозважений склад того чи іншого розшарованого масиву або дані про склад контактових (загартованих) їх ділянок.

Як зазначалось вище, контактові ділянки Томашгородської дайки зазнають значних вторинних змін, що не дозволяє використовувати їх для петрологічних побудов. В той же час вже на відстані 0,5–2 м від контакту можна знайти середньозернисті відміни порід, що певною мірою можуть розглядатись як такі, що репрезентують склад вихідного розплаву. На жаль, у нас відсутні надійні дані про склад мінералів більшості різновидів порід Томашгородської групи дайок (окрім пегматоїдних відмін), що не дозволяє перевірити гіпотезу про відповідність складу біляконтактових порід вихідному розплаву. Втім розташування фігуративних точок зазначених біляконтактових порід на варіаційних діаграмах (рис. 3) дозволяє припустити, що ця гіпотеза є вірною. Так, за магнезіальністю біляконтактові породи розташовуються між піжонітовими і олівіновими долеритами, які є кумулятивними породами (і, отже, збагачені, у порівняні з вихідним розплавом, на високотемпературні мінерали), і пегматоїдними долеритами, які явно збагачені на інтерстиціальний (залишковий) розплав. Тобто за складом вони відповідають певному початковому розплаву, який диференціювався на кумулятивну та залишкову складові.

Згідно з цим припущенням, вихідний розплав Томашгородської дайки мав низьку магнезіальність — близько 37. Зважаючи на цей факт, можна стверджувати, що ми маємо справу не з вихідним мантійним розплавом, а з його доволі пізнім диференціатом [9]. Геохімічні особливості біляконтактових порід дозволяють зробити певні висновки про природу вихідного розплаву. Так, нахил лінії розподілу РЗЕ ((La/Yb)n = 2,4) свідчить про високий рівень плавлення субстрату, за якого гранат (якщо він був присутній у джерелі) повністю переходив у розплав. Для типових гранатвмісних мантійних парагенезисів це означає рівень плавлення не менше 30 %. Якщо гранат був відсутній у джерелі, то рівень плавлення міг бути і меншим. Втім розплави, що утворились за низьких (перші відсотки) рівнів плавлення мантійного субстрату, характеризуються набагато вищими значеннями концентрації РЗЕ. Відносно низькі значення концентрації (на рівні 40–10 разів, у порівнянні з хондритом) свідчать про високий ступінь плавлення.

Розподіл рідкісних і розсіяних елементів у первинному розплаві характеризується плавним поступовим зменшенням хондрит-нормованого рівня концентрації від найбільш некогерентних елементів до когерентних; на фоні цього зменшення присутні чіткі негативні піки барію, ніобію, танталу та стронцію, а також незначний — титану. Як відомо, негативна аномалія ніобію та танталу притаманна породам, походження яких пов'язане із розвитком острівних дуг або активних континентальних окраїн. Вони формуються за рахунок плавлення "мантійного клину" (*mantle wedge*), розташованого над океанічною літосферною плитою, що занурюється у мантію. Відокремлення флюїдів (перш за все водних) від плити, що занурюється, призводить до плавлення розташованого вище мантійного клину та до збагачення розплаву на гідрофільні елементи — торій, уран, рубідій, калій, барій. Нерозчинні у водних флюїдах елементи на зразок ніобію і танталу лишаються у плиті, що занурюється в мантію. Це і призводить до відносного зубожіння розплавів, що формуються за конвергентних тектонічних умов, на ніобій та тантал. У той же час негативні аномалії барію та стронцію в породах Томашгородської групи дайок потребують спеціального пояснення. Одне із таких пояснень може базуватись на спостереженні, що базити осницького комплексу різко збагачені, у порівнянні з долеритами Томашгороду, на стронцій та барій. Можливо, що джерело розплавів Томашгородської групи дайок було деплетовано раніше за рахунок виплавки первинних для осницького комплексу розплавів.

Наявні ізотопно-геохімічні дані, зокрема позитивні значення εNd, свідчать

про формування вихідного для Томашгородської дайки розплаву з деплетованої мантії. В той же час це джерело мало підвищене значення відношення Rb/Sr, що було пов'язане, очевидно, з деяким дефіцитом стронцію.

Тектонічна інтерпретація. Визначення віку кристалізації Томашгородської групи дайок [5] та джерела їх вихідного розплаву дозволяє по-новому подивитись на тектонічні умови розвитку Волинського району УЩ в палеопротерозої. Перш за все, відзначимо, що інтервал часу в 1800–1780 млн рр. співпадає з часом початку розвитку крупного Коростенського анортозит-рапаківігранітного плутону. Втім наявні геохімічні відомості (в тому числі ізотопно-геохімічні) свідчать про відсутність прямого генетичного зв'язку між розплавами габро-долеритової асоціації, до якої ми відносимо Томашгородську дайку [5], та вихідними розплавами Коростенського плутону. Цілком можливо, що формування Коростенського плутону та розвиток порід габро-долеритової асоціації пов'язані з однією і тією самою тектоно-магматичною подією, але формувались із різних джерел і, можливо, за дещо різних тектонічних умов.

Як відомо [8], в період близько 1790 млн рр. відбувалося формування Білорусько-Балтійського гранулітового поясу. Згідно з [7], близько 1800 млн рр. тому відбулася колізія Сарматії (яка є одним із фрагментів Східно-Європейського кратону) з південними сегментами Фенноскандії. Значення $^{40}Ar/^{39}Ar$ віку в інтервалі 1778–1736 млн рр., визначені для порід Білорусько-Балтійського гранулітового поясу, відповідають, за [7], вистиганню земної кори після колізійної події. Отже, формування габро-долеритової асоціації, так само, як і формування Коростенського плутону, відбувається вслід за процесом колізії двох крупних фрагментів Східно-Європейської платформи, які до того часу існували незалежно один від одного.

На думку автора, розвиток габро-долеритової асоціації може відповідати не процесам постколізійного вистигання земної кори, а власне колізії чи остаточному з'єднанню (так званий "*docking*") Сарматії та Фенноскандії. Очевидно, що формування такої крупної групи дайок, як Томашгородська, не може не бути пов'язаним з формуванням крупних розломних зон. Оскільки Томашгородська дайка приурочена до східної гілки Красногорсько-Житомирської зони, то цілком логічно припустити, що час формування Томашгородської дайки відбиває і час формування розломної зони в цілому. Колізія викликала появу значних зсувних напруг у корі Волинського району, що і призвело до формування цілої системи крупних розломів. Ці розломи могли слугувати не лише каналами для підведення розплавів габро-долеритової асоціації, але також і для розплавів коростенського комплексу. Крім того, формування крупних розломів і саме могло сприяти формуванню значного обсягу нижньокорових розплавів за рахунок декомпресійного плавлення.

Розломні системи, подібні до Красногорсько-Житомирської або Горинської (яка також містить дайки, подібні за складом до Томашгородської), формуються, очевидно, в умовах стабілізованих платформ або субплатформ. Габро-долеритова асоціація також розвивається не в орогенних умовах (подібно до осницького або букинського комплексів), а в умовах субплатформної (або навіть платформної) активізації.

Висновки. Томашгородська група дайок — унікальне за масштабами геологічне утворення. Породи, якими складені дайки групи, являють собою типові долерити, що за хімічним складом належать до нормальних толеїтів. У межах дайкових тіл спостерігається помітна диференціація порід за мінеральним та хімічним складом. Втім простежити просторові особливості такої диференціації на даному етапі досліджень не вдається через брак матеріалу. В цілому, можна стверджувати, що середньозернисті піжонітові та олівінові долерити є кумулатами, збагаченими на високотемпературні мінерали, в той час як пегматоїдні відміни порід кристалізувались із залишкового розплаву. Склад біляконтактових порід відповідає складу вихідного розплаву. За своїм хімічним складом породи Томашгородської

групи дайок суттєво відрізняються від базитів осницького комплексу та наближаються до порід Прутівського інтрузиву. Геохімічні та ізотопно-геохімічні (ізотопний склад стронцію та неодиму) дані свідчать про походження вихідних розплавів Томашгородської групи дайок за рахунок значного (~ 30 %) плавлення деплетованої мантії. Можливо, ця мантія зазнала попереднього плавлення під час формування розплавів осницького комплексу.

На думку автора, формування вихідних розплавів Томашгородської групи дайок пов'язане з процесами остаточної колізії та з'єднання двох крупних сегментів Східно-Європейської платформи, а саме Сарматії та Фенноскандії. Очевидно, цей процес спричинив плавлення літосферної мантії (а також нижньої кори, за рахунок якої розвивались вихідні розплави коростенського комплексу) та формування крупних розломів у земній корі, по яких ці розплави і вкорінювались.

Подяки. Ця робота стала можливою лише завдяки підтримці і допомозі доброї людини та відмінного геолога — Леоніда Францовича Котвицького. Світлої його пам'яті автор присвячує цю статтю.

Аналітичні дослідження були виконані за сприяння наукових програм НАТО та *GEODE*.

1. *Бухарев В. П.* Эволюция докембрийского магматизма западной части Украинского щита. — Киев: Наук. думка, 1992. — 152 с.
2. *Долгова В. И., Бухарев В. П.* Некоторые особенности вещественного состава габбро-долеритов и долеритов Томашгородской зоны (Волынский блок Украинского щита) // Геол. журн. — 1988. — № 5. — С. 126–130.
3. *Костенко Н. М.* Геология никеленосных гипербазит-базитовых комплексов северо-западной части Украинского щита: Автореф. дис... канд. геол.-минерал. наук. — К., 1991. — 20 с.
4. *Шумлянський Л. В.* Ізотопний склад стронцію, неодиму та сірки в породах Прутівського нікеленосного інтрузиву, північний захід Українського щита // Мінерал. журн. — 2005. — **27,** № 1. — С. 57–63.
5. *Шумлянський Л. В.* Нові відомості про ізотопний вік порід мезопротерозойської трапової (габро-долеритової) асоціації Північно-Західного району Українського щита // Там же (подано до друку).
6. *Шумлянский Л. В., Зинченко О. В., Молявко В. Г.* Геологическое положение и особенности вещественного состава мезопротерозойской трапповой ассоциации Северо-Западного блока Украинского щита// Там же. — 2002. — **24,** № 1. — С. 53–63.
7. *Bogdanova S. V., Page L. M., Skridlaite G., Taran L. N.* Proterozoic tectonothermal history of the western part of the East European craton: $^{40}Ar/^{39}Ar$ geochronological constraints // Tectonophysics. — 2001. — **339**. — P. 39–66.
8. *Claesson S., Bogdanova S. V., Bibikova E. V., Gorbatschev R.* Isotopic evidence for Paleoproterozoic accretion in the basement of the East European Craton // Ibid. — P. 1–18.
9. *Cox K. G.* A model for flood basalt vulcanism // J. Petrol. — 1980. — **21**. — P. 629–650.
10. *Faure G.* Principles of isotope geology. — John Wiley & sons, 1986. — 589 p.

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

Надійшла 19.07.2007

РЕЗЮМЕ. Рассмотрены геологическое строение, состав и происхождение пород Томашгородской группы даек. Сделаны выводы, что по своему химическому составу эти породы существенно отличаются от базитов осницкого комплекса и приближаются к породам Прутовского интрузива. Геохимические и изотопно-геохимические данные свидетельствуют о происхождении исходных расплавов Томашгородской группы даек за счет значительного (~ 30 %) плавления деплетированной мантии. Формирование исходных расплавов связано с процессами окончательной коллизии и соединения Сарматии и Фенноскандии.

SUMMARY. The paper deals with geological structure, composition and origin of the Tomashgorod dyke swarm. It is concluded that due to their chemical composition the rocks of the Tomashgorod swarm differ significantly from mafic rocks of the Osnitsk complex and resemble the composition of the Prutivka dolerite intrusion. Geochemical data evidence for the origin of the initial melts due to significant (ca. 30 %) partial melting of the depleted mantle source. Formation of the initial melts was related to ultimate collision and docking of the Sarmatia and Fennoscandia segments of the East-European craton.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 552.321.5 (477)

А. В. Митрохин, С. В. Богданова, Л. В. Шумлянский

Полибарическая кристаллизация анортозитов Коростенского плутона (Украинский щит)

В пределах Коростенского плутона изучены анортозитовые породы с блоковыми текстурами, характеризующимися наличием глубинных включений анортозитов васьковичского типа (A_1) в габбро-анортозитах пенизевичского типа (A_2). Включения и вмещающие габбро-анортозиты, имея близкую основность плагиоклазов, различаются ассоциациями и составом мафических минералов. Оценки условий фазового равновесия Fe-Mg силикатов указывают на полибарическую кристаллизацию анортозитов коростенского комплекса. Авторы доказывают, что включения анортозитов A_1 не могут быть ликвидусными фазами, выделившимися на начальных этапах кристаллизации габбро-анортозитов A_2. Установленная разница значений давления при кристаллизации изученных анортозитовых пород должна соответствовать глубине залегания магматической камеры анортозитов A_1 относительно современного уровня эрозионного среза. Ниже Федоровского массива, расположенного в восточной части Коростенского плутона и сложенного габбро-анортозитами A_2 на глубине 9–20 км, существует еще один автономный массив, сложенный более древними анортозитами A_1. Полученные данные хорошо согласуются с существующими геолого-геофизическими моделями глубинного строения Коростенского плутона.

E-mail: mitr@univ.kiev.ua

Введение. Начиная с 1970-х гг. полибарическая кристаллизация стала главной петрологической концепцией большинства работ, посвященных протерозойским анортозитам автономного типа [23, 26, 30–32, 35, 36, 40–42]. Суть этой концепции сводится к следующему. Анортозиты *massif type*, образующие крупные автономные массивы в пределах фундамента всех докембрийских платформ, представляют собой кумулятивные магматические образования, кристаллизация которых происходила в широком диапазоне значений давления. Начальная стадия кристаллизации имела место в глубинной магматической камере и сопровождалась совместным выделением основного плагиоклаза и мафических минералов с их последующим гравитационным фракционированием. Мафические минералы при этом оседали в донную часть магматической камеры, а плагиоклаз, всплывая, накапливался в верхней части. Гравитационная нестабильность приводила к внедрению существенно плагиоклазовой магматической "каши" в виде диапиров вверх на конечный уровень кристаллизации [23]. Полибарическая кристаллизация подтверждается: 1 — умеренной основностью плагиоклаза в анортозитах автономного типа, свидетельствующей о высоком давлении на ликвидусе исходных базитовых магм [32, 35]; 2 — мегакристовой структурой отдельных разновидностей анортозитов с крупными выделениями высокостронциевого плагиоклаза и высокоглиноземистого ортопироксена в более мелкозернистом матриксе, рассматриваемыми в качестве глубинных ликвидусных фаз, вынесенных на конечный уровень кристаллизации в виде магматической "каши" [28, 29, 37]; 3 — несоответствием оценок давления на конечном уровне кристаллизации, вычисленных по минеральным равновесиям в экзоконтактовых ореолах анортозитовых массивов, более высокому давлению, значение которого установлено экспериментально для ликвидусного парагенезиса плагиоклаз ($An_{35–55}$) — высокоглиноземистый ортопироксен [35]. Параллельно с концепцией полибарической кристаллизации в настоящее время активно раз-

© А. В. Митрохин, С. В. Богданова, Л. В. Шумлянский, 2008

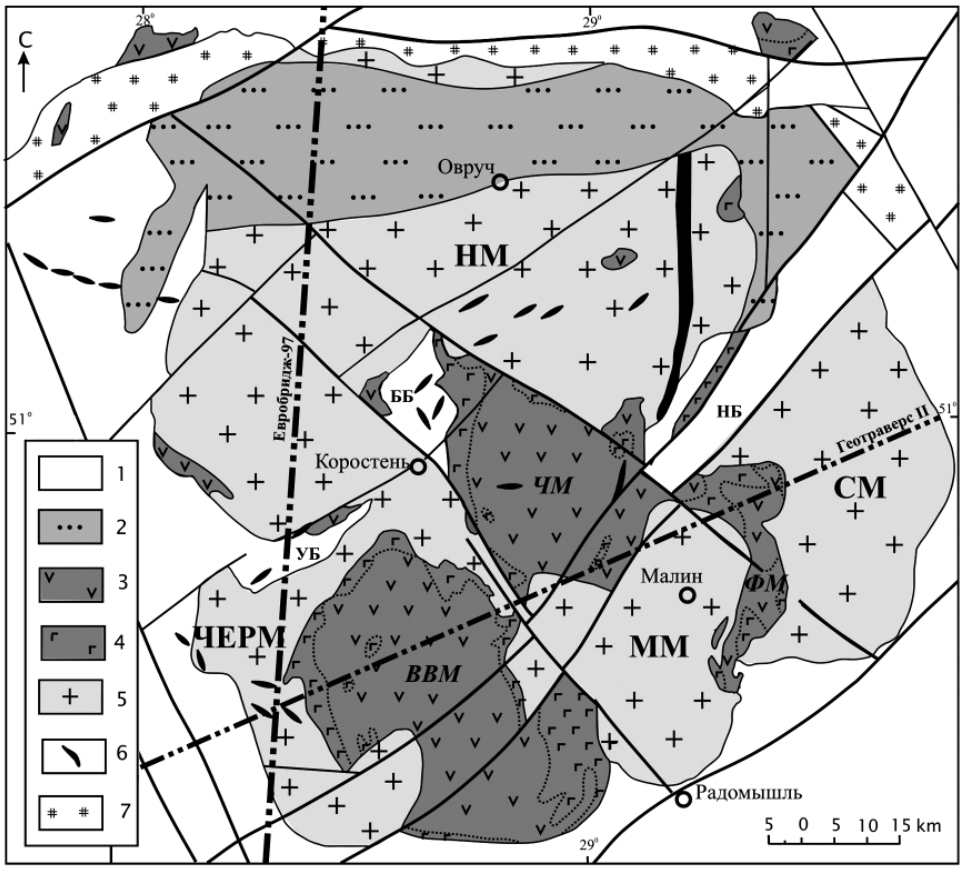


Рис. 1. Схематическая геологическая карта Коростенского плутона: *1* — гнейсы, кристаллосланцы тетеревской серии (PR_1tt) и гранитоиды житомирского комплекса (PR_1zt) в "раме" Коростенского плутона, а также внутренние *блоки* складчатого фундамента (ББ — Бехинский, УБ — Ушомирский, НБ — Недашковский); *2* — вулканогенно-терригенные отложения топильнянской (PR_1tp) и овручской ($PR_{1-2}ov$) серий; интрузивные образования коростенского комплекса (PR_1ks); *3* — анортозиты и габбро-анортозиты главной анортозитовой серии A_2 (*массив:* ВВМ — Володарск-Волынский, ЧМ — Чеповичский, ФМ — Федоровский); *4* — габбро, габбро-нориты, троктолиты и габбро-монцониты ранней и поздней габброидных серий G_{3-4}; *5* — рапакиви и рапакивиподобные граниты (*массив*: ММ — Малинский, ЧЕРМ — Червоноармейский, НМ — Народичский, СМ — Сидоровичский); *6* — габбро-долериты, долериты, диабазовые порфириты дайкового комплекса (PR_1); *7* — метасоматические образования пержанского комплекса (PR_1pz)

вивается идея о длительном полифазном становлении анортозитовых массивов автономного типа, основанная на прямых геологических наблюдениях, а также данных изотопного датирования. На примерах анортозитовых комплексов Украины, Канады и Норвегии показано, что наиболее крупные анортозитовые массивы представляют собой сложные интрузии с полифазной историей развития [23, 39]. Так, геохронологические данные о Коростенском плутоне (КП) Украинского щита (УЩ) свидетельствуют о том, что продолжительность базитового магматизма здесь составляла не менее 40 млн лет, с временными интервалами между отдельными магматическими фазами 6–15 млн лет [5, 21]. При этом крупные габбро-анортозитовые массивы коростенского комплекса рассматриваются как полифазные интрузии, в строении которых принимают участие разновозрастные ассоциации базитов [39]. Возможность полибарической кристаллизации анортозитов коростенского комплекса предполагалась рядом исследователей [7, 15], однако роль этого феномена в становлении анортозитовых массивов по существу не обсуждалась.

Цель настоящей работы — согласование концепции полибарической кристал-

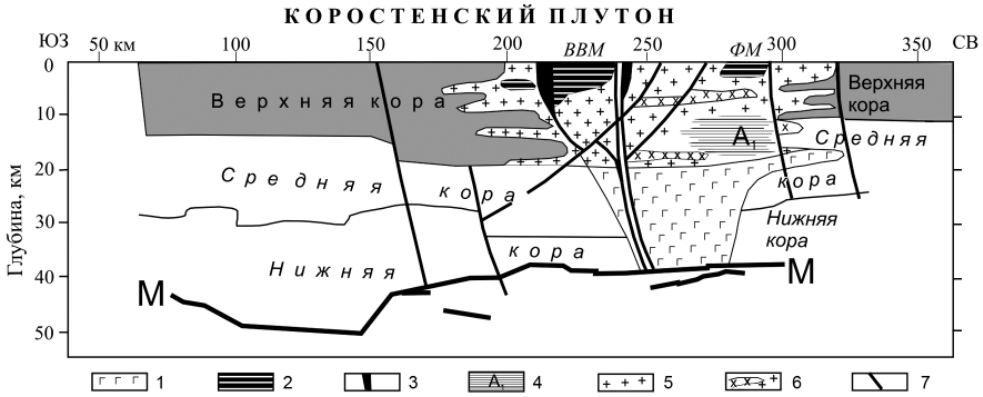


Рис. 2. Глубинное строение земной коры в районе Коростенского плутона вдоль Геотраверса II (геолого-геофизическая модель [25] с дополнениями и упрощениями авторов): *1* — базиты первичной магматической камеры, *2* — габбро-анортозитовые массивы A_2, *3* — краевые интрузии габброидов G_{3-4}, *4* — предполагаемый уровень залегания глубинного анортозитового массива A_1, *5* — граниты рапакиви, *6* — чередование гранитов рапакиви и гибридных пород; *7* — разломы; ФМ — Федоровский массив; ВВМ — Володарск-Волынский массив, *M* — граница Мохо

лизации с имеющимися данными о полифазном становлении габбро-анортозитовых массивов автономного типа на примере Коростенского плутона.

Геолого-геофизические предпосылки полибаричности базитов КП. Расположенный в северо-западной части УЩ КП представляет собой многофазный интрузив анортозит-рапакивигранитной формации палеопротерозойского возраста [2, 4, 8, 11, 18]. В действующей корреляционной схеме докембрия УЩ [6] интрузивные образования КП относятся к одноименному коростенскому комплексу (PR_1ks). В его составе традиционно выделяют три группы пород: гранитоиды, базиты и гибридные породы (рис. 1). Граниты рапакиви, а также многочисленные разновидности рапакивиподобных гранитов слагают основной объем КП, образуя в его пределах четыре нечетко обособленных массива: Малинский, Червоноармейский, Народичский и Сидоровичский. Подчиненные гранитоидам базиты коростенского комплекса представлены анортозитами, габбро-анортозитами, габбро-норитами и габбро, образующими три крупных габбро-анортозитовых массива: Володарск-Волынский, Чеповичский и Федоровский, а также ряд более мелких массивов в пределах КП и в его обрамлении. Гибридные породы (габбро-монцониты, монцониты и сиениты) развиты преимущественно в области контакта базитов и гранитоидов коростенского комплекса. Изотопный возраст внедрения коростенского комплекса составляет 1800–1737 млн лет [5, 21]. Интрузии коростенского комплекса прорывают палеопротерозойский складчатый фундамент, сложенный гнейсами, кристаллосланцами и амфиболитами тетеревской серии (PR_1tt), а также гранитами и мигматитами житомирского комплекса (PR_1zt). Породы тетеревской серии и житомирского комплекса слагают "раму" КП в его западном, южном и восточном обрамлении, а также образуют внутренние блоки складчатого фундамента — Ушомирский, Бехинский и Недашковский. Образования тетеревской серии испытали региональный метаморфизм и ультраметаморфизм в условиях амфиболитовой фации до внедрения интрузий коростенского комплекса. Субплатформенные образования пугачевской толщи (PR_1pg), представленные кварцитовидными метапесчаниками, микросланцами и роговиками, залегают в виде останцов и ксенолитов среди пород коростенского комплекса, претерпевая контактовый метаморфизм в условиях амфибол-роговиковой и пироксен-роговиковой фаций. Многочисленные дайки габбро-долеритов, долеритов и диабазовых порфиритов, относящиеся к палеопротерозойскому дайковому комплексу (PR_1), секут гранитоиды коростенского комплекса, габбро-анортозитовые массивы, внутренние блоки складчатого фун-

дамента, а также "раму" КП. В северной части в пределах Овручско-Вильчанской грабен-синклинали породы плутона трансгрессивно перекрываются вулканогенно-терригенными отложениями овручской серии ($PR_{1-2}ov$). В плане КП представляет собой изометричное тело общей площадью 12000 км^2. Приблизительно 75 % от этой площади приходится на долю гранитоидов коростенского комплекса. Крупные габбро-анортозитовые массивы слагают около 25 % площади.

Согласно геофизическим данным, земная кора в пределах КП имеет сложное блоково-ярусное строение (рис. 2). В верхнем ярусе земной коры КП до глубины 19–20 км чередуются горизонты с пониженной и повышенной сейсмическими скоростями [1, 10, 16, 20, 25]. Высокоскоростные горизонты мощностью 0,5–3 км характеризуются большими значениями скорости, чем в породах "рамы" КП, и интерпретируются большинством исследователей как пластинообразные тела базитов коростенского комплекса. Сейсмические скорости в пределах высокоскоростных горизонтов меняются как по латерали (6,3–6,55 км/с), так и в зависимости от глубины залегания, достигая максимума (6,9 км/с) на глубине 19 км [10]. Следовательно, можно предполагать некоторую неоднородность в составе базитовых тел. На дневной поверхности высокоскоростным горизонтам соответствуют крупные габбро-анортозитовые массивы — Володарск-Волынский, Чеповичский и Федоровский. Согласно геолого-геофизическим данным, габбро-анортозитовые массивы представляют собой пологозалегающие пластинообразные тела мощностью 1–3 км, в краевых частях осложненные субвертикальными дайкоподобными интрузиями базитов, простирающимися на глубину до 10 км [3, 25]. Наиболее крупные габбро-анортозитовые массивы — это полифазные интрузии, в строении которых принимают участие разновозрастные ассоциации базитов — ранняя анортозитовая серия (A_1), главная анортозитовая серия (A_2), ранняя габброидная серия (G_3) и поздняя габброидная серия (G_4) [13, 39]. Горизонты с пониженной скоростью (5,8–6,0 км/с) мощностью 1–5 км, зафиксированные в пределах верхнекорового яруса КП, интерпретируются как пластины гранитов рапакиви [10]. На дневной поверхности низкоскоростным слоям действительно соответствуют крупные массивы гранитоидов коростенского комплекса. Последние, впрочем, по скоростным характеристикам неотличимы от гранитов и мигматитов житомирского комплекса, слагающих "раму" КП. Принимая во внимание наличие эрозионных окон складчатого фундамента в приповерхностной части КП (Бехинский блок), можно предполагать наличие внутренних блоков складчатого основания, "зажатых" на глубине между пластинами гранитоидов и базитов коростенского комплекса. Наличие чередующихся пластин базитового и гранитоидного состава в пределах верхнекорового блока КП дополнительно подтверждается прямыми геологическими наблюдениями. Так, в центральной части Народичского массива рапакиви разбурен одноименный габбро-анортозитовый массив, залегающий на небольшой глубине под гранитоидами. В северной части Федоровского габбро-анортозитового массива, наоборот, установлено подстилание базитов гранитоидами коростенского комплекса. Особенно ценную информацию несут ксеногенные включения в породах дайкового комплекса, пересекающих КП. Так, в дайке диабазового порфирита, прорывающей гранитоиды Червоноармейского массива рапакиви [19], описаны ксенолиты анортозитов, относящиеся предположительно к ранней анортозитовой серии, что заставляет предполагать наличие этих пород на глубине. Гнейсо-мигматиты Бехинского блока также прорываются дайками диабазовых порфиритов с ксенолитами анортозитов. Последнее указывает на возможность залегания анортозитовых пород под внутренними блоками складчатого основания КП.

Нижний ярус земной коры КП, по данным [1, 9, 16, 25], характеризуется геологическим строением, существенно отличающимся от строения верхнего яруса и нижнекоровых структур, обрамляющих КП. В деталях мнения исследователей расходятся. Одни предполагают "разуплотнение" нижней коры и, возможно,

верхней мантии под КП [1]. Другие отождествляют нижний ярус земной коры КП с его глубинной магматической камерой, стратифицированной в интервале 15–38 км от анортозитов в верхней части до ультрабазитов — в донной [16]. Согласно скоростной модели [10], на глубине 19–39 км под КП наблюдается постепенное увеличение сейсмических скоростей от 6,95 до 7,0 км/с при уменьшении значений положительной скоростной аномалии, установленной относительно прилегающих нижнекоровых блоков. Отсутствие латеральных и существенных вертикальных вариаций скорости в нижнем структурном ярусе КП принимается авторами в качестве свидетельства однообразия вещественного состава пород, опровергая представления о его стратификации. Абсолютные значения сейсмической скорости в нижнекоровом блоке КП, по мнению [10], вполне соответствуют базитам анортозит-рапакивигранитной формации. Трехмерное моделирование гравитационного и магнитного полей [25] показало асимметричное строение нижней коры под КП. К северо-востоку от Центральной зоны разломов на глубине более 18 км авторами моделирования установлен высокоскоростной блок плотных слабомагнитных пород, имеющий форму штока диаметром 90 км с вертикальной мощностью 20 км. Этот мощный базитовый шток, полностью пересекающий нижнюю кору, рассматривается [25] в качестве первичной магматической камеры КП, периодически поставлявшей расплавы в верхнюю кору.

По мнению большинства исследователей, граница *M* под КП залегает на глубине 39–40 км, образуя положительный выступ [9, 25]. Предполагается, что переходная зона между корой и мантией под плутоном и в его окружении представлена ретитовыми породами типа гранатсодержащих мафических гранулитов и эклогитов, образовавшихся при выплавлении коростенских магм из нижней коры возрастом ~ 2,0 Ма [24].

Петрологические свидетельства полибаричности анортозитовых пород КП. *Блоковые текстуры в анортозитах*. Блоковые текстуры (*block structure*) определяются наличием включений анортозитов одного типа в другом [23]. Типичные блоковые текстуры описаны в анортозитах Федоровского массива, расположенного в восточной части КП [12]. Подобно большинству протерозойских анортозитовых массивов автономного типа Федоровский массив характеризуется широкой распространенностью существенно плагиоклазовых разновидностей семейства габброидов, объединяемых под сборным названием "анортозитовые породы". По условиям залегания и вещественному составу среди анортозитовых пород этого массива различают пенизевичский и васьковичский типы [14]. Основной его объем слагают пятнисто-окрашенные в серые, зеленовато-серые и светлые желтовато-зеленые тона анортозиты и габбро-анортозиты пенизевичского типа (A_2). В них повсеместно встречаются включения светло-серых анортозитов васьковичского типа (A_1), имеющих, несомненно, более древний возраст и характеризующихся более высокобарической ассоциацией породообразующих минералов. Размеры ксенолитов колеблются от нескольких сантиметров до первых десятков метров. Форма пластинообразная или неправильная с остроугольными, а также закругленными очертаниями. В наиболее крупных ксенолитах различается грубая модальная слоистость. Часто ксенолиты сложены более "рыхлым" трещиноватым анортозитом, нежели вмещающая порода. Граница с вмещающей породой резкая, преимущественно прямолинейная. Элементы слоистой текстуры, а также трещиноватость срезаются линией контакта, не выходя за пределы ксенолита. Иногда видно, как крупные таблитчатые кристаллы плагиоклаза во вмещающей породе вблизи ксенолита приобретают ориентировку согласно линии контакта. Некоторые ксенолиты окружены внешней меланократовой оболочкой, обогащенной пироксеном, оливином и ильменитом. Мафические минералы могут также проникать в узкие трещины, пересекающие ксенолит.

Петрографические типы анортозитов. Петрографические типы анортозитовых

пород Федоровского массива, наблюдаемые на участках с блоковым строением, заметно различаются особенностями минерального состава и, прежде всего, количественным и качественным соотношением мафических минералов, а также акцессорной минерализацией. Различия в химическом составе анортозитов, во многом коррелирующие с минеральным составом, объясняются разным составом исходных магм, а также разницей в условиях кристаллизации [14], на которую указывают и структурно-текстурные особенности анортозитовых пород пенизевичского и васьковичского типов.

Анортозиты васьковичского типа (A_1) — крупно-гигантозернистые породы с обычным содержанием плагиоклаза более 90 %. В наиболее крупных ксенолитах наблюдается грубая модальная слоистость, подчеркнутая неравномерным распределением выделений ортопироксена. При этом мономинеральные анортозиты чередуются с подчиненными нечетко обособленными прослоями норит-анортозитов. Структура анортозитов этого типа кумулятивная гипидиоморфнозернистая с элементами структур протоклаза. Крупные (1–15 см) мегакристы плагиоклаза ($An_{47–59}$) находятся в субофитовом срастании с менее распространенным ортопироксеном. Некоторые мегакристы плагиоклаза явно деформированы, часто с разрывом и смещением отдельных блоков. Ортопироксен — гиперстен, образует более мелкие (1–2 см) интерстициальные зерна, а также крупные (5–10 см) мегакристы. Как мелкие зерна ортопироксена, так и мегакристы имеют неправильную клиновидную и угловатую форму с гипидиоморфными отрицательными гранями. На участках развития протокластических структур крупные скелетные зерна ортопироксена "залечивают" промежутки между блоками раздробленных мегакристов плагиоклаза. Единичные зерна акцессорного оливина изредка встречаются в виде мелких реликтовых корродированных включений в ортопироксене. Признаки зональности в плагиоклазах и ортопироксенах не установлены. Характер микроструктуры анортозитов васьковичского типа позволяет предполагать, что их кристаллизация сопровождалась фильтр-прессингом и магматическим дроблением, т. е. происходила в тектонически активных условиях.

Габбро-анортозиты пенизевичского типа (A_2) — крупнозернистые анортозитовые породы, характеризующиеся пониженным против обычного содержанием плагиоклаза (73–86 %), что эффектно подчеркивает их типичную кумулятивную гипидиоморфнозернистую структуру. Последняя близка к субофитовой или габбро-офитовой с заметным идиоморфизмом крупных (1–4 см) таблитчатых кристаллов плагиоклаза по отношению к более мелким (0,5–1 см) выделениям мафических минералов. Плагиоклаз характеризуется прямой зональностью с широким лабрадоровым ядром ($An_{50–58}$) и узкой андезиновой оболочкой ($An_{46–50}$). Структуры магматического дробления (протоклаза) в плагиоклазе не выражены. Мафические минералы, представленные пироксеном, оливином и ильменитом, концентрируются в интерстициях плагиоклаза в виде скоплений с первичными венцовыми структурами. Оливин обычно образует субидиоморфные включения в инвертированном пижоните и авгите. Инвертированный пижонит, формирующий венцовые оболочки вокруг отдельных зерен авгита и оливина, сам окружен узкой оболочкой гиперстена. Ильменит и апатит проявляют частичный идиоморфизм по отношению к инвертированному пижониту. Калиевый полевой шпат встречается в незначительном количестве (1–2 %), образуя интерстициальные зерна с коррозионными границами по отношению к плагиоклазу. Характер микроструктуры габбро-анортозитов пенизевичского типа позволяет рассматривать их как мезокумулаты, кристаллизовавшиеся с существенным захватом интерстициальной жидкости без явлений фильтр-прессинга, т. е. в более спокойной тектонической обстановке, по сравнению с анортозитами васьковичского типа.

Полибарические ассоциации породообразующих минералов. Анортозитовые породы пенизевичского и васьковичского типов, имея близкую основность пла-

гиоклаза, заметно различаются по ассоциациям и составу мафических минералов (табл. 1–4). В результате изучения особенностей кумулятивной структуры анортозитов Федоровского массива выявлен разный порядок выделения отдельных минералов. Минеральные ассоциации, отражающие последовательность кристаллизации в *анортозитах васьковичского типа*, следующие: плагиоклаз (An_{47-59}) → плагиоклаз + оливин (Fo_{47}) → плагиоклаз + гиперстен ($Wo_{2-4}En_{54-62}Fs_{37-46}$).

Таблица 1. **Результаты микрозондового анализа плагиоклазов из анортозитовых пород Федоровского массива**

Серия	A_1						A_2					
Номер образца	68-51		68-59		68-75		68*d*-13		68-56		68-63	
Анализ	Pl_{10}	Pl_7	Pl_{15}	Pl_2	Pl_{21}	Pl_{17}	$Pl_{27}^{ядро}$	$Pl_{25}^{край}$	$Pl_5^{ядро}$	$Pl_6^{край}$	$Pl_3^{ядро}$	$Pl_1^{край}$
						Вес. %						
SiO_2	56,09	56,04	56,41	56,72	56,67	59,09	56,83	59,68	58,36	56,97	55,91	58,86
TiO_2	0,05	0,09	0,13	0,13	0,16	0,14	0,20	0,19	0,11	0,13	0,14	0,06
Al_2O_3	27,59	27,23	27,03	27,22	26,98	26,21	27,39	26,02	26,61	26,34	27,59	26,76
FeO	0,12	0,25	0,34	0,52	0,22	0,53	0,22	0,28	0,24	0,45	0,28	0,26
MnO	0,03	—	—	0,05	—	0,11	0,02	0,01	0,03	—	—	0,07
CaO	10,98	11,02	10,34	10,59	10,24	9,21	11,18	9,14	9,91	10,07	11,3	9,78
Na_2O	4,38	4,12	4,35	4,55	4,37	4,92	4,02	4,88	4,47	5,61	4,18	5,07
K_2O	0,52	0,56	0,63	0,23	0,93	0,70	0,65	0,99	0,74	0,57	0,62	0,65
Сумма	99,76	99,31	99,23	100,22	99,78	100,91	100,51	101,19	100,47	100,14	100,2	101,64
						Формульные коэффициенты на 8 атомов кислорода						
Si	2,528	2,537	2,553	2,547	2,558	2,621	2,542	2,637	2,600	2,565	2,519	2,599
Al	1,466	1,453	1,442	1,441	1,435	1,370	1,444	1,355	1,397	1,398	1,465	1,392
Ca	0,530	0,535	0,501	0,51	0,495	0,438	0,536	0,433	0,473	0,486	0,545	0,463
Na	0,383	0,362	0,382	0,396	0,382	0,423	0,349	0,418	0,386	0,490	0,365	0,434
K	0,030	0,032	0,036	0,013	0,054	0,040	0,037	0,056	0,042	0,033	0,036	0,037
Ti	0,002	0,003	0,004	0,004	0,005	0,005	0,007	0,006	0,004	0,004	0,005	0,002
Fe^{2+}	0,005	0,010	0,013	0,02	0,008	0,020	0,008	0,010	0,009	0,017	0,011	0,01
Mn	0,001	—	—	0,002	—	0,004	0,001	0,000	0,001	—	—	0,003
Or	3,2	3,5	4,0	1,4	5,7	4,4	4,0	6,2	4,7	3,2	3,8	3,9
Ab	40,6	38,9	41,5	43,1	41,1	47,0	37,8	46,1	42,8	48,6	38,6	46,5
An	56,2	57,6	54,5	55,4	53,2	48,6	58,1	47,7	52,5	48,2	57,6	49,6

П р и м е ч а н и е. Микрозондовые анализы породообразующих минералов, приведенные в табл. 1–4, выполнены в лаборатории Лундского ун-та (Швеция).

Таблица 2. **Результаты микрозондового анализа калиевых полевых шпатов из анортозитовых пород Федоровского массива**

Серия	A_2								
Номер образца	68*d*-13		68-44	68-56	68-56пр			68-57	68-63
Анализ	$Or_2^{ядро}$	$Or_1^{край}$	Or_{15}	Or_{12}	Or_8	$Or_{10}^{ядро}$	$Or_9^{край}$	Or_{16}	Or_{16}
					Вес. %				
SiO_2	62,44	64,35	66,87	64,14	64,23	64,60	63,59	64,16	63,97
TiO_2	0,37	0,57	0,42	0,10	0,01	0,53	0,41	0,15	0,36
Al_2O_3	17,53	18,3	18,62	17,69	17,48	18,36	18,13	17,79	18,19
FeO	1,55	0,11		0,09	0,13	0,12	0,13	0,13	0,13
MnO	0,04	—	0,01	0,07	0,06	0,02	—	0,05	—
CaO	0,19	0,02	0,61	—	—	0,22	0,29	0,18	0,30
Na_2O	0,18	0,47	1,85	0,59	0,5	1,32	1,05	0,88	0,95
K_2O	15,51	16,12	11,95	16,90	16,82	14,93	15,26	15,92	15,17
Сумма	97,81	99,94	100,33	99,58	99,23	100,10	98,86	99,26	99,07
					Формульные коэффициенты на 8 атомов кислорода				
Si	2,974	2,98	3,016	2,999	3,01	2,977	2,975	2,997	2,982
Al	0,984	0,999	0,99	0,974	0,966	0,997	0,999	0,979	0,999
Ti	0,013	0,02	0,014	0,004	—	0,018	0,014	0,005	0,013
Fe	0,061	0,004	—	0,004	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
Ca	0,01	0,001	0,03	—	—	0,011	0,015	0,009	0,015
Na	0,017	0,042	0,161	0,053	0,046	0,118	0,095	0,08	0,086
K	0,942	0,952	0,688	1,007	1,005	0,877	0,91	0,948	0,901
Or	97,2	95,7	78,3	95,0	95,6	87,2	89,2	91,4	89,9
Ab	1,8	4,2	18,3	5,0	4,4	11,7	9,3	7,7	8,6
An	1,0	0,1	3,4	0,0	0,0	1,1	1,5	0,9	1,5

Таблица 3. **Результаты микрозондового анализа пироксенов из анортозитов Федоровского массива**

Серия	A_1						A_2					
Номер образца	68-75				68-74		68*d*-13				68-57	
Зерно	Гиперстен, кайма вокруг оливина		Гиперстен						Инвертированный пижонит			
Анализ	$Opx_{15}^{ядро}$	$Opx_{8}^{край}$	$Opx_{4}^{ядро}$	$Opx_{3}^{край}$	$Opx_{2}^{ядро}$	$Opx_{1}^{край}$	Opx_{7}	Opx_{12}	$Opx_{16}^{матрица}$	$Aug_{18}^{ламель}$	$Opx_{13}^{матрица}$	$Aug_{14}^{ламель}$
						Вес. %						
SiO_2	51,72	51,59	51,56	52,57	52,60	52,95	48,83	49,33	49,37	50,27	48,88	50,19
TiO_2	0,26	0,43	0,47	0,42	0,61	0,55	0,21	0,18	0,31	0,72	0,38	0,80
Al_2O_3	0,89	0,94	1,19	0,70	1,27	1,11	0,41	0,53	0,22	1,38	0,19	1,20
FeO	24,76	24,93	24,57	24,73	24,35	24,87	34,02	33,64	35,69	17,32	36,46	17,97
MnO	0,41	0,41	0,40	0,48	0,46	0,35	0,65	0,50	0,68	0,23	0,65	0,3
MgO	19,76	19,61	19,52	19,84	19,83	20,05	12,88	13,34	11,79	9,55	10,97	9,13
CaO	0,96	1,18	1,29	1,33	1,85	1,22	1,28	1,11	2,00	20,45	2,11	20,17
Na_2O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,06	—	0,11
K_2O	0,02	0,03	—	0,02	—	0,01	—	0,02	0,03	0,01	0,02	0,12
Cr_2O_3	0,11	0,1	0,15	0,07	0,17	0,16	—	0,01	0,01	0,10	0,03	0,09
V_2O_3	0,85	0,07	0,11	0,10	0,15	0,13	0,05	0,05	0,04	0,13	—	0,10
ZnO	—	0,05	0,20	0,08	0,05	—	0,07	0,06	—	—	0,02	0,12
NiO	0,16	0,09	0,16	0,10	0,09	0,10	0,17	0,10	—	—	0,01	0,10
Сумма	99,90	99,43	99,62	100,14	101,43	101,50	98,57	98,87	100,14	100,52	99,72	100,40
						Формульные коэффициенты на 6 атомов кислорода						
Si	1,978	1,969	1,968	1,981	1,697	1,978	1,972	1,979	1,975	1,949	1,974	1,949
Al	0,040	0,042	0,054	0,031	0,056	0,049	0,019	0,025	0,010	0,063	0,009	0,055
Ti	0,008	0,012	0,014	0,012	0,017	0,015	0,006	0,005	0,009	0,021	0,012	0,023
Fe^{3+}	—	—	—	—	—	—	0,024	0,007	0,022	—	0,020	0,005
Fe^{2+}	0,792	0,796	0,784	0,784	0,761	0,777	1,126	1,122	1,172	0,558	1,211	0,578
Mn	0,013	0,013	0,013	0,015	0,015	0,011	0,022	0,017	0,023	0,008	0,022	0,010
Mg	1,126	1,116	1,111	1,121	1,105	1,116	0,776	0,798	0,703	0,549	0,660	0,529
Cr	0,003	0,003	0,005	0,002	0,005	0,005	—	0,0003	0,0003	0,003	0,001	0,003
Ca	0,039	0,048	0,053	0,054	0,074	0,049	0,055	0,048	0,086	0,845	0,091	0,839
Na	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,005	—	0,008
*x*En	0,575	0,569	0,570	0,572	0,569	0,575	0,396	0,405	0,358	0,289	0,336	0,277
*x*Wo	0,020	0,025	0,027	0,028	0,039	0,025	0,029	0,024	0,044	0,418	0,047	0,420

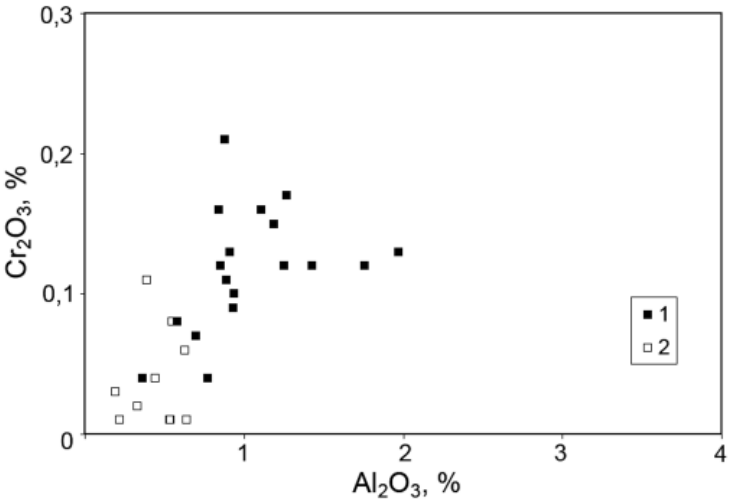


Рис. 3. Содержание Al_2O_3 и Cr_2O_3 в ортопироксенах из анортозитов Федоровского массива: *1* — A_1, *2* — A_2

Минеральные ассоциации в *габбро-анортозитах пенизевичского типа* более сложные и последовательность кристаллизации несколько иная: плагиоклаз (An_{50-58}) → плагиоклаз (An_{46-50}) + оливин + ильменит → плагиоклаз + оливин + авгит ($Wo_{41-45}En_{25-31}Fs_{25-33}$) + пижонит ($Wo_{6-8}En_{38-42}Fs_{53-55}$) → плагиоклаз + оливин (Fo_{28-29}) + гиперстен ($Wo_{2-3}En_{38-42}Fs_{56-60}$) + калиевый полевой шпат ($Or_{78-97}Ab_{2-18}$). В обоих случаях наиболее ранняя кристаллизующаяся фаза — основный плагиоклаз, одна из наиболее поздних — гиперстен. Особенности химического состава ортопироксенов однозначно указывают на разницу в величине давления на заключительных этапах кристаллизации выделенных типов анортозитов. Так, ортопироксены анортозитов васьковичского типа заметно обогащены Al_2O_3 и Cr_2O_3 по сравнению с габбро-анортозитами пенизевичского типа (рис. 3).

Таблица 4. **Результаты микрозондового анализа оливинов из анортозитов Федоровского массива**

Серия	A_1	A_2				
Номер образца	68-75	68-57	68-56пр		68*d*-13	
Анализ	Ol_{14}	Ol_8	$Ol_3^{ядро}$	$Ol_1^{край}$	$Ol_{10}^{ядро}$	$Ol_{11}^{край}$
			Вес. %			
SiO_2	34,38	31,79	31,77	32,00	31,31	31,12
TiO_2	0,04	—	0,02	0,02	0,02	0,05
Al_2O_3	0,12	0,11	0,05	0,05	0,18	0,1
FeO	43,34	55,68	54,66	55,27	54,7	55,07
MnO	0,44	0,66	0,53	0,62	0,64	0,74
MgO	21,45	12,31	12,67	12,51	12,15	11,85
CaO	0,05	0,14	0,11	0,07	0,08	0,06
Na_2O	—	—	—	0,02	0,1	0,14
K_2O	0,02	—	0,02	—	—	0,05
Cr_2O_3	0,01	0,04	—	—	—	0,11
V_2O_3	—	—	—	0,03	0,05	—
ZnO	0,03	0,11	—	—	—	—
NiO	0,1	0,08	0,07	0,12	—	0,07
Сумма	99,98	100,92	99,90	100,71	99,23	99,36
			Формульные коэффициенты на 4 атома кислорода			
Si	1,001	0,979	0,983	0,985	0,981	0,977
Fe	1,055	1,434	1,415	1,423	1,433	1,446
Mn	0,011	0,017	0,014	0,016	0,017	0,0197
Mg	0,931	0,565	0,585	0,574	0,567	0,555
Ca	0,002	0,005	0,004	0,002	0,003	0,002
*x*Fo	0,468	0,282	0,292	0,287	0,283	0,277
*x*La	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001

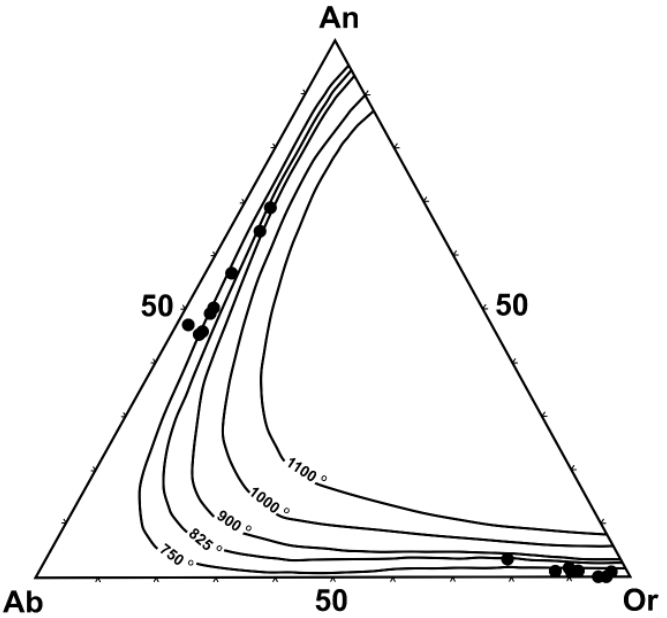


Рис. 4. Положение состава сосуществующих полевых шпатов из анортозитов пенизевичского типа на солидусном треугольнике Ab – An – Or. Изотермы построены по данным моделирования [33] для давления 1–0,5 кбар

Последнее, согласно экспериментальным данным [35, 41], свидетельствует о более высокобарических условиях кристаллизации анортозитов васьковичского типа. Менее однозначны данные по ранним кристаллизующимся фазам, главная среди которых — плагиоклаз. Установлено, что плагиоклазы анортозитов A_1, имея такую же основность, как и плагиоклазы габбро-анортозитов A_2, содержат больше Sr, что может быть связано с влиянием давления [14].

Оценка *PT* условий кристаллизации анортозитовых пород КП. Минеральные парагенезисы в анортозитовых породах Федоровского массива дают возможность оценить *PT* условия на заключительных этапах их кристаллизации. С этой целью использованы полевошпатовый геотермометр, предложенный [33], а также компьютерная программа *QUILF* [22], позволяющая определять условия фазового равновесия для безводных Fe-Mg силикатов и оксидов — оливина, пироксена, ильменита и титаномагнетита.

Габбро-анортозиты пенизевичского типа. Точки состава плагиоклазов и калишпатов на субсолидусном фазовом треугольнике Ab – An – Or (рис. 4), построенном по данным моделирования температурной зависимости распределения K, Na, Ca в сосуществующих полевых шпатах для P = 1–0,5 кбар [33], образуют два температурных тренда, отвечающих заключительным этапам кристаллизации габбро-анортозитов пенизевичского типа. При этом калиевые полевые шпаты дают более низкие значения температуры в интервале от 825 до < 750 °С по сравнению с плагиоклазами — 850–750 °С. Очевидно, самые высокие значения, полученные для калишпатов и самые низкие значения для плагиоклазов, должны определять температурный интервал их совместной кристаллизации с равновесным распределением K, Na, Ca. Таким образом, субсолидусная кристаллизация полевых шпатов должна была происходить при температуре 825–750 °С и давлении 1–0,5 кбар. Повышение давления до 10–13 кбар приведет к снижению температуры приблизительно на 25–50 °С. При определении условий фазового равновесия Fe-Mg силикатов использован минеральный парагенезис оливин + гиперстен + пижонит (инвертированный), определенный для обр. 68*d*-13 (табл. 3, 4). Отсутствие первичной высококальциевой пироксеновой фазы в этом парагенезисе существенно повышает

надежность оценок давления. Для определения температуры нами использован пироксеновый геотермометр [34], включенный в программу *QUILF*. Поскольку пироксеновый геотермометр зависит от давления, мы проводили вычисления в интервале его значений, приемлемом для коровых условий кристаллизации. Валовый состав пижонита рассчитан по объемным соотношениям продуктов распада (87 % гиперстеновой матрицы + 13 % ламелей авгита), определенным точечно-интеграционным методом по фотографии. Учитывая неточность расчетного состава пижонита, особенно в отношении псевдоволластонитовой составляющей, значение xWo = 0,093 вводилось в *QUILF* как пробное, т. е. подлежащее переопределению. Таким образом, было установлено, что в выбранном интервале 13–1 кбар гиперстен находится в равновесии с пижонитом при температуре 839–777 °С. Обращаем внимание, что полученные значения хорошо согласуются со значениями температуры, определенными по полевым шпатам. Для дальнейших вычислений использовалось значение 839 °С, что позволило определить максимальное возможное значение давления при кристаллизации мафических минералов в габбро-анортозитах пенизевичского типа.

Для определения давления использовался парагенезис оливин + гиперстен и пробное значение активности кремнезема $a\mathrm{SiO_2}$ = 0,62. В ходе расчетов использованы три из пяти возможных реакций распределения Fe и Mg между сосуществующими оливином и пироксеном:

$$\mathrm{Mg_2SiO_4 + Fe_2Si_2O_6 = Fe_2SiO_4 + Mg_2Si_2O_6;} \quad (1)$$

$$\mathrm{Mg_2Si_2O_6 = Mg_2SiO_4 + SiO_2;} \quad (2)$$

$$\mathrm{Fe_2Si_2O_6 = Fe_2SiO_4 + SiO_2.} \quad (3)$$

Установлено, что для T = 839 °С гиперстен (xEn = 0,400, xWo = 0,026) находится в равновесии с оливином (xFo = 0,280, xLa = 0,001) при давлении P = 6,3 кбар и активности кремнезема $a\mathrm{SiO_2}$ = 0,69 (табл. 5).

Анортозиты васьковичского типа. Отсутствие калишпата и клинопироксена в составе анортозитов васьковичского типа делает невозможным использование полевошпатового и пироксенового геотермометров. Поэтому при расчете условий фазового равновесия для этого типа пород нами использован редкий парагенезис оливин (реликтовый) + ортопироксен, определенный в обр. 68-75 (табл. 3, 4). В ходе расчетов использованы те же три реакции распределения Fe и Mg между оливином и пироксеном, что и в случае габбро-анортозитов пенизевичского типа. Отсутствие данных о температуре кристаллизации требовало введения в *QUILF* фиксированных значений активности кремнезема. В качестве максимального из возможных значений было введено $a\mathrm{SiO_2}$ = 0,69, определенное выше для габбро-анортозитов пенизевичского типа. Как минимальное использовалось значение

Таблица 5. **Условия фазового равновесия для мафических минералов из анортозитов Федоровского массива**

Серия	A_1		A_2			
Номер образца	68-75		68*d*-13			
Минерал	Гиперстен, среднее из 4-х	Оливин	Пижонит		Гиперстен, среднее из 2-х	Оливин, среднее из 2-х
			Пробный, 87 % $\mathrm{Opx_{16}}$ 13 % $\mathrm{Aug_{18}}$	Расчетный по *QUILF*		
Мольные фракции и условия QUILF равновесия						
xEn	0,572	—	0,349	0,349	0,400	—
xWo	0,025	—	0,093	0,149	0,026	—
xFo	—	0,468	—	—	—	0,280
xLa	—	0,001	—	—	—	0,001
T	1096–1156 °С		—	< 839 °С		—
P	9,0–13,3 кбар		—	—	< 6,3 кбар	
$a\mathrm{SiO_2}$	0,69–0,58		—	—	< 0,69	

$a\mathrm{SiO_2}$ = 0,58, определенное [38] в анортозитах архипелага Лофотен (Норвегия). Таким образом, установлено, что в интервале $a\mathrm{SiO_2}$ = 0,58–0,69 ортопироксен (xEn = 0,572, xWo = 0,025) находится в равновесии с оливином (xFo = 0,468, xLa = 0,001) при давлении P = 13,3–9,0 кбар и температуре T = 1096–1156 °С (табл. 5).

Геохимия анортозитовых пород КП. Эти анортозитовые породы имеют типичные геохимические характеристики анортозитов автономного типа (табл. 6, 7). Так, в отличие от анортозитов расслоенных базитовых интрузий, габбро-анортозиты пенизевичского типа содержат больше FeO, MgO, $\mathrm{TiO_2}$, что связано с более высоким содержанием фемических минералов. Умеренная основность плагиоклаза и присутствие модального калишпата обусловливают повышенное, относительно среднего для стратиформных анортозитов, содержание $\mathrm{SiO_2}$, $\mathrm{Na_2O}$, $\mathrm{K_2O}$ и пониженное — $\mathrm{Al_2O_3}$, CaO. С другой стороны, по сравнению со средним составом габбро, габбро-анортозиты пенизевичского типа содержат больше $\mathrm{SiO_2}$, $\mathrm{Al_2O_3}$, $\mathrm{Na_2O}$, $\mathrm{K_2O}$, $\mathrm{TiO_2}$, $\mathrm{P_2O_5}$ и меньше — FeO, MgO, что связано с их существенно плагиоклазовым составом, более низким, нежели в мезократовых габброидах, содержанием силикатных фемических минералов при повышенной концентрации ильменита и апатита. Заметное преобладание FeO над MgO определяется более высокой железистостью фемических минералов. В выборке габбро-анортозитов пенизевичского типа (A_2) из карьера № 6-2 у с. Гранитное суммарная железистость f, % связана обратной зависимостью с основностью нормативного плагиоклаза An, % (рис. 5). Содержание редких и рассеянных элементов в габбро-анортозитах пенизевичского типа, как и содержание главных, отражает их существенно плагиоклазовый состав. По сравнению с кларками для базитов, они обогащены Sr, Ba, Ga, Eu, K, P и обеднены V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Y, Zr, Nb, TR, Ta, Th, U. РЗЭ характеризуются "анортозито-

Таблица 6. **Химический состав анортозитовых пород Федоровского массива**

Компонент	A_1					A_2		
	68-33	68-51	68-54	68-59	68*d*-13	68-44	68-56	68-57
	Химический состав, вес. %							
$\mathrm{SiO_2}$	55,79	55,43	54,43	54,52	52,8	51,84	54,01	52,85
$\mathrm{TiO_2}$	0,1	0,19	0,15	0,23	1,16	2,26	1,63	2,21
$\mathrm{Al_2O_3}$	26,95	22,51	25,07	23,96	21,73	20,09	21,1	20,82
FeO*	0,47	2,8	1,97	3,57	5,88	7,29	5,89	6,83
MnO	0,01	0,06	0,05	0,06	0,08	0,09	0,09	0,09
MgO	0,37	3,23	2,77	2,99	2,24	2,64	2,4	2,71
CaO	8,93	9,92	9,47	8,98	9,42	8,78	8,68	8,44
$\mathrm{Na_2O}$	5,9	4,29	4,14	4,13	4,2	3,92	3,84	3,87
$\mathrm{K_2O}$	0,83	0,44	0,63	0,59	1,02	1,02	1,09	0,99
$\mathrm{P_2O_5}$	0,02	0,04	0,03	0,05	0,42	0,58	0,22	0,38
П. п. п.	0,45	0,62	0,8	0,24	0,61	0,61	0,54	0,16
Сумма	99,82	99,53	99,51	99,32	99,56	99,12	99,49	99,35
	Нормативно-молекулярный состав, мол. %							
Or	4,8	2,5	3,7	3,5	6	6,1	6,5	5,8
Pl	92,5	78,3	82,8	80,4	75,2	70,4	72	71,6
Qu	—	3,1	2,6	2,7	0,8	2,2	4,1	3,5
Opx	—	8,7	9,9	12,1	9,2	11	9,9	11,6
Cpx	—	6,4	—	—	5,6	4,8	3,7	2,4
Ol	1	—	—	—	—	—	—	—
Il + Mt	0,3	0,7	0,5	1	2,6	4,5	3,2	4,4
Ap	0	0,1	0,1	0,1	0,8	1,2	0,4	0,8
Cor	0,2	—	0,5	0,3	—	—	—	—
maf, %	1,3	15,8	10,4	13,1	17,4	20,3	16,8	18,4
An, %	46,5	51,5	55,7	54,4	49,9	49,3	51,8	51,3
f, %	43,8	32,8	28,1	40,3	59,4	60,8	57,7	58,6

Примечание. Анализы *XRF* (в вес. %) выполнены в лаборатории геологического факультета Киевского национального университета им. Тараса Шевченко, аналитик В. С. Загородний. FeO* — общее закисное железо. Нормативный состав (в мол. %) рассчитан по методу Ниггли с использованием среднестатистического для базитов Коростенского плутона отношения $\mathrm{Fe_2O_3/FeO}$ = 0,19. Нормативные и петрохимические коэффициенты: *maf*, % = Opx + Cpx + Ol + Il + Mt; An, % = 100·An/An + Ab; *f*, % = 100·Fe/Fe + Mg.

вым" типом распределения (рис. 6) — суммарное содержание в 20–25 раз превышает хондритовое, характерны обогащение легкими РЗЭ относительно тяжелых (La/Yb_n = 8–10) и положительная европиевая аномалия (Eu/Eu* = 1,89–2,2).

Ксенолиты анортозитов васьковичского типа (A_1) контрастно отличаются от вмещающих их габбро-анортозитов пенизевичского типа (A_2) особенностями химического состава (табл. 6, 7). Геохимия главных, редких и рассеянных элементов этих пород вообще нетипична для анортозит-рапакивигранитной формации. Так, для анортозитов васьковичского типа характерны необычно низкие значения со-

Таблица 7. **Содержание редких и рассеянных элементов в анортозитовых породах Федоровского массива**

Компонент	A_1					A_2		
	68-33	68-51	68-54	68-59	68*d*-13	68-44	68-56	68-57
Ni	19,7	19	21,3	89,2	16,1	20,1	16,5	20
V	< 5	48	28	58	74	112	81	102
Co	1,2	13,5	8,8	23,4	18,5	25,4	14,6	24,9
Cu	5,3	7	9,2	63,6	11,4	23,7	8,3	21,1
Zn	2	7	12	7	21	30	31	23
Ga	18,5	16	18,7	18,4	22	21,5	22,4	19,7
As	0,7	0,7	0,6	0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Rb	4,7	4,4	11	6,6	14	15,7	16,9	13,3
Sr	853,7	845,2	890,9	816,6	610	597,6	631,6	617,6
Y	0,6	1,9	2	2,1	9,6	12,3	10,2	10,8
Zr	2	4,4	9,5	8,5	53,2	79,9	74,6	66,6
Nb	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	4,1	7,1	6	6,2
Mo	1,3	0,9	1	1,1	0,9	1,4	1	1,1
Ag	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cd	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Sn	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Sb	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cs	< 0,1	0,3	0,8	< 0,1	0,3	< 0,1	0,3	< 0,1
Ba	361,8	277,2	312,3	350,7	667,8	639,7	723,4	640,4
La	2,7	2,8	3,7	4,1	12	13,8	11,9	13,5
Ce	3,9	5	6,3	6,7	24,6	27,4	23,6	26,5
Pr	0,47	0,5	0,67	0,81	3	3,74	3,01	3,37
Nd	1,7	2,3	2,9	3,7	14,8	16,9	13,3	15,7
Sm	0,2	0,4	0,4	0,6	3	3,3	2,9	2,8
Eu	1,66	1,18	1,47	1,73	2,11	2,09	2,06	1,98
Gd	0,28	0,5	0,42	0,53	2,56	3,09	2,58	2,77
Tb	0,03	0,05	0,08	0,07	0,35	0,43	0,36	0,35
Dy	0,14	0,31	0,33	0,41	1,74	2,32	2,04	2,09
Ho	< 0,05	0,06	0,06	0,06	0,32	0,4	0,39	0,36
Er	0,06	0,18	0,2	0,2	0,99	1,21	1,08	1,11
Tm	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,13	0,19	0,16	0,15
Yb	< 0,05	0,2	0,2	0,2	0,84	1,18	1,05	0,98
Lu	< 0,1	0,03	0,02	0,03	0,12	0,15	0,14	0,15
Hf	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	1,2	2	2,1	1,7
Ta	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,3	0,4	0,4	0,3
W	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Au	0,0011	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	0,0056	0,0051	< 0,0005	< 0,0005
Hg	0,01	0,04	0,02	0,05	0,05	0,07	0,02	0,04
Tl	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	< 0,1
Bi	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Th	< 0,1	< 0,1	0,2	0,3	0,9	1,1	1	0,8
U	< 0,1	0,2	< 0,1	< 0,1	0,1	0,4	0,2	0,2
Ca/Sr	74	83	75	78	110	104	98	97
Sr/Ba	2,4	3,0	2,9	2,3	0,91	0,93	0,87	0,96
Ca/Ba	175	254	215	182	100	97	85	94
K/Ba	19	13	17	14	13	13	13	13
TR	11	14	17	19	67	76	65	72
(La/Yb)	75	10	13	14	10	8	8	10
Eu/Eu*	20,25	7,62	10,35	8,86	2,2	1,89	2,17	2,05

Примечание. Анализы *ICP-MS* (в ppm) выполнены в аналитической лаборатории *ACME* Ванкувер, Канада

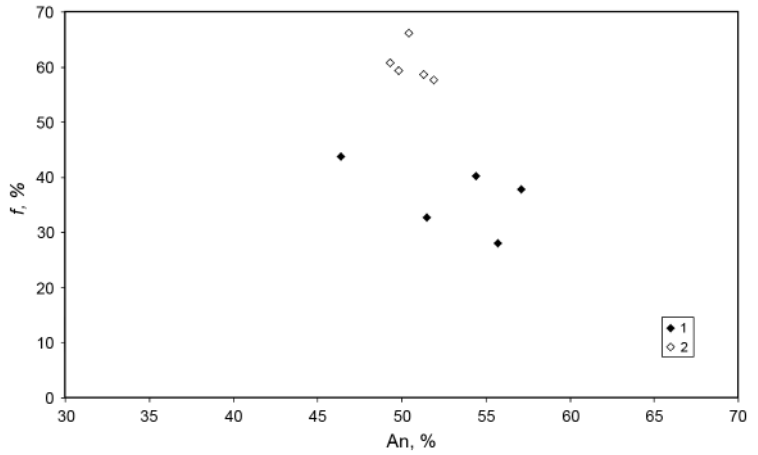


Рис. 5. Соотношение An, % — *f*, % в анортозитовых породах Федоровского массива: *1* — A_1, *2* — A_2. Для вычисления основности плагиоклаза An, % = 100·An/An + Ab использован нормативно-молекулярный пересчет по методу Ниггли; суммарная железистость рассчитана по формуле *f*, % = 100·Fe/Fe + Mg

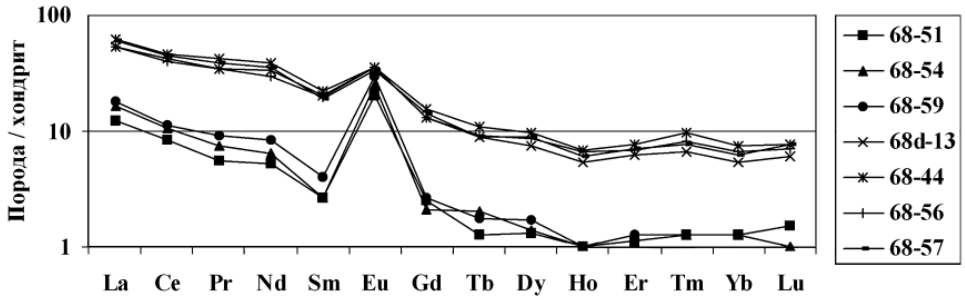


Рис. 6. Распределение РЗЭ в анортозитовых породах Федоровского массива, нормированное к хондриту: 68*d*-13, 68-44, 68-56, 68-57 — габбро-анортозиты пенизевичского типа A_2; 68-51, 68-54, 68-59 — анортозиты васьковичского типа A_1

держания TiO_2, FeO, P_2O_5 при минимальных отношениях FeO : MgO, TiO_2 : FeO, TiO_2 : MgO. Выборка ксенолитов A_1, отобранная в карьере № 6-2, подобно вмещающим их габбро-анортозитам A_2, также обнаруживает обратную корреляцию общей железистости *f*, % и основности нормативного плагиоклаза An, %. Однако анортозиты A_1 менее железистые. На графике (рис. 5) линии тренда обоих выборок параллельны — при близких уровнях An, % выборки заметно различаются по уровню *f*, %. Анортозиты васьковичского типа заметно обеднены P, K, Ti, V, Zn, Rb, Y, Zr, Nb, Ba, TR, Hf, Ta, Th, U и обогащены Mg, Sr, As. РЗЭ характеризуются "анортозитовым" типом распределения (рис. 6). Однако, в отличие от пенизевичских, в этом типе анортозитов общее содержание РЗЭ намного ниже, а в области тяжелых лантаноидов вообще приближается к хондритовому. В выборке анортозитов A_1 общее содержание РЗЭ полностью контролируется содержанием ортопироксена, в то время как в A_2 концентрация их зависит от суммарного содержания мафических минералов, а также содержания апатита [14]. В анортозитах A_1, в отличие от A_2, более резко выражено обогащение легкими лантаноидами относительно тяжелых ($La/Yb_n > 10$) и особенно показателен наиболее интенсивный для пород коростенского комплекса европиевый максимум (Eu/Eu* = 7,62–20,25). Следует отметить, что интенсивность европиевой аномалии в анортозитах A_1 практически полностью зависит от содержания плагиоклаза. В габбро-анортозитах A_2 европиевый максимум менее интенсивный (Eu/Eu* = 1,89–2,2) и корреляция интенсивности европиевой аномалии с содержанием плагиоклаза гораздо менее значима [14]. Последнее, очевидно, связано с разнонаправленным влиянием плагиоклаза и апатита на распределение европия.

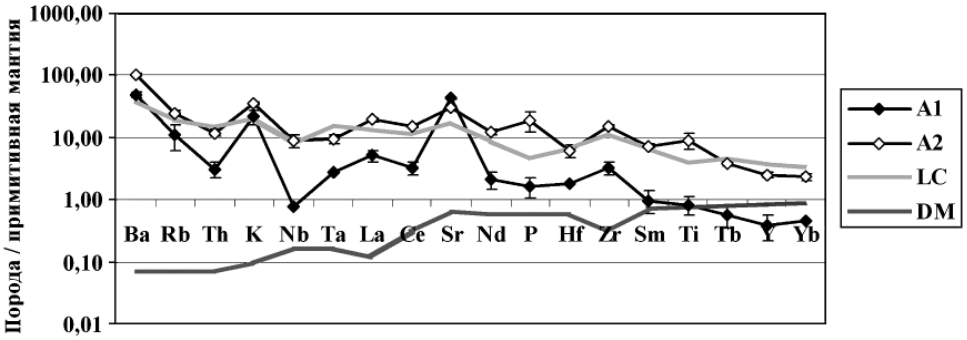


Рис. 7. Распределение микроэлементов в анортозитовых породах Федоровского массива, нормированное к примитивной мантии. Данные о среднем содержании микроэлементов в нижней континентальной коре (*LC*) и деплетированной мантии (*DM*) заимствованы из базы данных *GERM* (*Geochemical Earth Reference Model*) — http: // earthref.org/GERM

На рис. 7 выборочные спектры распределения микроэлементов в анортозитовых породах Федоровского массива сравниваются со средним составом нижней континентальной коры и верхней мантии как наиболее вероятными источниками первичных магм. Анализ спайдер-диаграммы показывает, что спектры микроэлементов в габбро-анортозитах A_2 в целом похожи на спектр состава нижней континентальной коры, отличаясь от нее обогащенностью Ba, K и Sr, а также P и Ti. Спектры микроэлементов в анортозитах A_1 промежуточные между типичными нижнекоровыми и мантийными. Анортозиты васьковичского типа обеднены всеми рассмотренными элементами по сравнению с нижнекоровым источником, за исключением Ba, K и Sr. Известно, что Ba и Sr служат чувствительными индикаторами кристаллизации полевых шпатов в базитовых расплавах. Так, согласно сводке по распределению редких и рассеянных элементов [17], в базальтах и андезитах Sr — совместимый элемент как в плагиоклазах (D_{Sr} = 2–2,7), так и в калиевых полевых шпатах (D_{Sr} = 2,3). Ba концентрируется преимущественно в калишпатах (D_{Ba} = 3,4) и значительно меньше входит в плагиоклаз (D_{Ba} = 0,24–0,34). Как уже упоминалось, анортозиты васьковичского типа заметно обогащены Sr по сравнению с пенизевичским типом при почти одинаковом содержании CaO. Отношение Ca/Sr в первых составляет 74–83, во вторых — 97–110 (табл. 7). Основным носителем и концентратором Sr в анортозитовых породах служит плагиоклаз, при этом содержание Sr прямо коррелирует с основностью плагиоклаза. Однако плагиоклазы анортозитов A_1, имея в целом ту же основность, что и A_2, содержат гораздо больше Sr (рис. 8; табл. 8). Иной характер распределения установлен для Ba. В анортозитах васьковичского типа, где отсутствует калишпат, основной носитель Ba — плагиоклаз. Общее содержание Ba здесь ниже, чем в пенизевичском типе, и связано обратной зависимостью с основностью плагиоклаза. В габбро-анортозитах пенизевичского типа Ba совместно с K_2O распределяется между плагиоклазом и калишпатом. Балансовый расчет показывает, что в габбро-анортозитах A_2 более половины всего Ba входит в плагиоклаз. При этом плагиоклазы A_2 обогащены Ba и K_2O по сравнению с плагиоклазами A_1. Показательно также Sr/Ba отношение, значение которого ниже в плагиоклазах габбро-анортозитов пенизевичского типа.

Обсуждение полученных результатов. Полученные результаты позволяют внести целый ряд существенных корректив в концепцию полибарической кристаллизации протерозойских анортозитов автономного типа. Нами установлено, что выделенные рядом исследователей разновозрастные ассоциации анортозитовых пород КП, слагающие в его пределах крупные полифазные массивы, кристаллизовались в полибарических условиях. Так, в пределах Федоровского габбро-анортозитового

массива, расположенного в восточной части КП, изучены анортозитовые породы со специфическими блоковыми текстурами. Последние характеризуются наличием глубинных включений анортозитов васьковичского типа (A_1) в габбро-анортозитах пенизевичского типа (A_2). Изученные типы анортозитовых пород, имея аналогичную основность плагиоклазов (An_{46-59}), заметно различаются по ассоциации и составу мафических минералов. Оценка фазового равновесия в ассоциациях Fe-Mg силикатов указывает на существенную разницу в *PT* условиях кристаллизации анортозитов васьковичского и пенизевичского типов. Так, кристаллизация мафических минералов в анортозитах A_1 происходила при температуре 1096–1156 °С и давлении 9,0–13,3 кбар. Полученные цифры соответствуют результатам более ранней оценки давления (9–14 кбар), полученным [15] исходя из глиноземистости ортопироксенов. В габбро-анортозитах A_2 мафические минералы находились в фазовом равновесии при температуре не более 839 °С и давлении не более 6,3 кбар. В будущем более точное определение значений температуры позволит ввести жесткие ограничения определения давления. Пока, ориентировочно, нижним пределом его значений можно считать 5 кбар [15].

Следует подчеркнуть, что все приведенные значения давления и температуры должны соответствовать лишь заключительным этапам кристаллизации. Последнее следует из наблюдаемого в шлифах порядка выделения минералов, в котором низкокальциевые пироксены представляют одну из наиболее поздних кристаллизующихся фаз. Относительно начальных уровней кристаллизации, на которых имело место массовое выделение плагиоклаза, наши данные ограничены лишь существующими гипотетическими моделями формирования протерозойских анортозитов автономного типа. Экспериментально установлено [35], что умеренно-основный плагиоклаз — ликвидусная фаза в базитовых расплавах в условиях высоких значений давления. Возможно, происходило внедрение исходных мантийных базальтовых расплавов в нижнекоровую глубинную магматическую камеру вблизи границы *M*, их последующая кристаллизация с осаждением пироксен-оливиновых кумулатов и всплывание существенно плагиоклазовых кумулатов [23]. По мнению этого исследователя, гравитационная нестабильность приводит к подъему образующейся плагиоклазовой кристаллической "каши" в виде диапиров. При этом собственно анортозитовые массивы образуются как составные интрузии при "слипании" внедряющихся диапиров на верхнекоровом уровне. Другие исследователи [27] считают, что исходные магмы протерозойских анортозитов образуются при плавлении "ко-

Таблица 8. **Химический состав монофракций плагиоклазов из анортозитовых пород Федоровского массива**

Серия	A_1		A_2	
Номер образца	68-62	68-75	68-56пр	68-63
SiO_2	56,61	55,82	56,26	57,91
TiO_2	0,09	0,16	0,14	0,14
Al_2O_3	27,07	27,14	26,56	25,57
FeO*	0,18	0,38	0,37	0,48
MnO	0,02	0,02	0,02	0,02
MgO	0,34	0,92	0,93	0,86
CaO	10	10,09	10,27	8,82
Na_2O	4,55	4,32	4,31	4,44
K_2O	0,67	0,68	0,71	1,29
Сумма	99,6	99,59	99,61	99,6
An, %	52,5	53,9	54,3	48
Sr	1130	1049	879	811
Ba	509	378	608	828
Rb	4	8,1	4,7	21,7
Ca/Sr	63	68	83	77
Sr/Ba	2,22	2,78	1,45	0,98

Примечание. Анализы *XRF* (в вес. %) выполнены в лаборатории геологического факультета Киевского национального университета им. Тараса Шевченко, аналитики В. С. Загородний, А. В. Андреев. FeO* — общее закисное железо: An, % = 100·An/An + Ab.

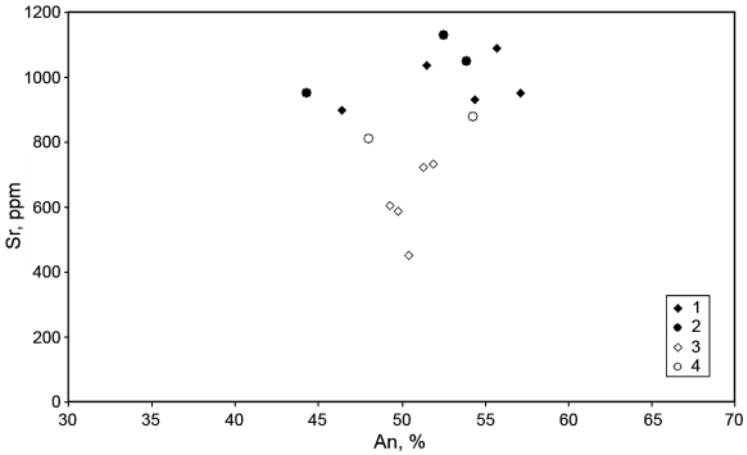


Рис. 8. Содержание Sr и основность плагиоклаза An, % в анортозитах Федоровского массива: *1* — анортозиты A_1; *2* — плагиоклазы A_1; *3* — анортозиты A_2; *4* — плагиоклазы A_2. Основность плагиоклаза определяли, используя результаты нормативно-молекулярного пересчета (An, % = 100·An/An + Ab) по методу Ниггли для валовых химических анализов анортозитов, а также по формульным коэффициентам (An, % = 100·Ca/Ca + Na + K), рассчитанным для анализов монофракций

ровых языков" на мантийном уровне. Далее, по их мнению, следует формирование глубинной (мантийной) магматической камеры, в которой мафические кумулаты осаждаются и остаются в верхней мантии, а существенно плагиоклазовые кумулаты в виде диапиров интрудируют в среднюю или верхнюю кору. При этом авторы [23, 27] полагают, что максимальные значения давления — 10–13 кбар, полученные экспериментально для мегакристов высокоглиноземистых ортопироксенов, должны соответствовать уровню формирования наиболее глубинной магматической камеры. Собственно полибарическая кристаллизация по [23, 27] происходит в закрытой системе путем последовательного осаждения плагиоклаза и мафических минералов из единого объема расплава на разных глубинных уровнях.

В случае Федоровского массива, нельзя рассматривать включения анортозитов васьковичского типа в качестве глубинных ликвидусных фаз начальных этапов кристаллизации расплавов, бывших исходными для габбро-анортозитов пенизевичского типа. На это указывает целый ряд фактов. Прежде всего, анортозиты васьковичского типа, относящиеся к ранней анортозитовой серии, существенно оторваны во времени от габбро-анортозитов пенизевичского типа, представляющих главную анортозитовую серию КП. Так, геолого-петрографические данные непосредственно свидетельствуют о том, что отдельные разности анортозитов A_1 претерпели катаклаз, а также локальный низкотемпературный метаморфизм еще до внедрения габбро-анортозитов A_2 [12]. U-Pb возраст цирконов ранней анортозитовой серии на 30–40 млн лет больше возраста цирконов главной анортозитовой серии [5]. Кроме того, геохимические данные предполагают кристаллизацию анортозитовых пород A_1 и A_2 из разных исходных расплавов. Так, в выборке габбро-анортозитов пенизевичского типа суммарная железистость *f*, % связана обратной зависимостью с основностью нормативного плагиоклаза An, %. С учетом петрографических данных, выборку можно рассматривать как последовательный ряд кумулатов, связанных единым процессом фракционирования. Принимая во внимание характер опробования, а также незначительную дисперсию параметров *f*, % и An, %, можно полагать, что образцы иллюстрируют состав кумулатов близких уровней глубинности в пределах одной магматической камеры. Выборка ксенолитов A_1, подобно вмещающим их габбро-анортозитам A_2, также обнаруживает обратную корреляцию общей железистости *f*, % и основности нормативного плагиоклаза An, %. Однако анортозиты A_1, по

сравнению с габбро-анортозитами A_2, гораздо менее железистые при аналогичных значениях An, %. Практически одинаковая умеренная основность плагиоклазов в обеих выборках не позволяет рассматривать васьковичский тип анортозитов как более ранний (высокотемпературный) кумулат той же камеры, что и пенизевичский. Далее нами установлено, что в габбро-анортозитах A_2 концентрация Sr прямо коррелирует с основностью плагиоклаза. Таким образом, в пределах одной магматической камеры Sr и CaO концентрируются в более высокотемпературных плагиоклазовых кумулатах, при этом последовательные жидкие фракционаты, а также более низкотемпературные генерации плагиоклаза должны обедняться этими компонентами. Действительно, плагиоклазы A_2 содержат заметно меньше Sr, но при этом имеют такую же умеренную основность. Высокостронциевый состав плагиоклазов A_1, вопреки ожиданиям, не сопровождается заметным накоплением CaO. Объяснить этот факт можно лишь предположив, что оба типа анортозитов — кумулаты разных магматических камер, не связанных единым процессом фракционирования. Предполагая большую глубинность кристаллизации для анортозитов васьковичского типа, высокостронциевый состав плагиоклазов последних можно связать с разным давлением при формировании магматических камер. Вторым объяснением обогащения стронцием плагиоклазов A_1 по сравнению с A_2 может служить разное содержание Sr (или различие в коэффициентах распределения Sr) в исходных расплавах обоих типов анортозитов. Второе объяснение справедливо, если значения температуры кристаллизации плагиоклазов A_1 и A_2 подобны. Оно предполагает экспериментально установленное [41] отсутствие влияния давления на коэффициент распределения Sr между плагиоклазом и расплавами габбро-анортозитового состава в *PT* условиях земной коры. На кристаллизацию выделенных типов анортозитовых пород из различных исходных расплавов дополнительно указывает сравнение их микроэлементного состава с наиболее вероятными источниками первичных магм. Спектры микроэлементов в габбро-анортозитах A_2 близки по составу нижней континентальной коре, в то время как в анортозитах A_1 они являются промежуточными между типичными нижнекоровыми и мантийными.

С учетом всех приведенных данных, можно предположить, что включения анортозитов васьковичского типа представляют собой фрагменты более древнего и более глубинного анортозитового массива, поднятые на современный уровень в виде ксенолитов в кристаллической "каше", давшей начало габбро-анортозитам пенизевичского типа. Разница между значениями давления при кристаллизации анортозитов васьковичского и пенизевичского типов соответствует разнице глубины становления 9–21 км и глубине залегания магматической камеры A_1 относительно современного уровня эрозионного среза. Принимая во внимание геофизические данные о глубинном строении региона, можно предположить, что анортозиты A_1 представляют фрагменты одного из пластинообразных базитовых тел, зафиксированных в нижней части верхнего структурного яруса земной коры КП.

Выводы. 1. Крупные габбро-анортозитовые массивы КП представляют собой сложные полифазные интрузии, сложенные разновозрастными ассоциациями анортозитовых пород, кристаллизовавшихся в полибарических условиях.

2. Федоровский массив, расположенный в восточной части КП — типичный представитель таких сложных интрузий. В его пределах распространены участки с блоковой текстурой, характеризующиеся наличием глубинных включений анортозитов васьковичского типа в габбро-анортозитах пенизевичского типа.

3. Габбро-анортозиты пенизевичского типа, слагающие основной объем Федоровского массива, представляют собой кумулятивные образования, сформированные при затвердевании существенно плагиоклазовой магматической суспензии (кристаллической "каши"), внедренной с неопределенной глубины. Заключительная кристаллизация габбро-анортозитов пенизевичского типа имела место в верх-

некоровых условиях при давлении 5–6 кбар и температуре 750–840 °С.

4. Анортозиты васьковичского типа, образующие включения в габбро-анортозитах пенизевичского типа, сформировались в более глубинных условиях при давлении 9,0–13,3 кбар и температуре 1096–1156 °С. Вместе с тем, включения анортозитов васьковичского типа не могут рассматриваться в качестве глубинных ликвидусных фаз начальных этапов кристаллизации расплавов, исходных для габбро-анортозитов пенизевичского типа.

5. Наиболее вероятно, что анортозиты васьковичского типа представляют собой фрагменты более древнего и более глубинного анортозитового массива, поднятые на современный уровень в виде ксенолитов в кристаллической "каше", давшей начало габбро-анортозитам пенизевичского типа. Предполагаемая глубина залегания массива, сложенного анортозитами васьковичского типа, составляет 9–21 км ниже нынешнего уровня Федоровского массива, что соответствует нижней части верхнего яруса земной коры КП.

6. Полученные данные хорошо согласуются с существующими геолого-геофизическими моделями глубинного строения верхнего структурного яруса земной коры КП. Вместе с тем, на основе результатов оценки давления, полученных для габбро-анортозитов пенизевичского типа, следует предположить, что для этой части КП глубина эрозионного среза составляет около 15–18 км. Это значительно больше, чем можно ожидать, исходя из геологических данных. Возможным объяснением этого факта служит разная эродированность отдельных частей плутона, связанная с его блоковым строением. При этом менее эродированная северо-западная часть плутона сохранила останцы пород кровли, а также гипабиссальные и субвулканические фации, полностью отсутствующие в его юго-западной части, где и расположен изучаемый Федоровский массив.

1. *Болюбах К. А.* Некоторые элементы внутреннего строения земной коры Коростенского плутона // Геофиз. сб. АН УССР. — 1973. — № 53. — С. 73–81.
2. *Бухарев В. П.* Эволюция докембрийского магматизма западной части Украинского щита. — Киев: Наук. думка, 1992. — 152 с.
3. *Бухарев В. П., Полянский В. Д., Стекольникова А. В.* Тектоника и глубинное строение анортозитовых массивов северо-запада Украинского щита // Геотектоника. — 1973. — № 4. — С. 34–41.
4. *Великославинский Д. А., Биркис А. П., Богатиков О. А. и др.* Анортозит-рапакивигранитная формация Восточно-Европейской платформы. — Л.: Наука, 1978. — 296 с.
5. *Верхогляд В. М.* Возрастные этапы магматизма Коростенского плутона // Геохимия и рудообразование. — 1995. — Вып. 21. — С. 34–47.
6. *Єсипчук К. Ю., Бобров О. Б., Степанюк Л. М. та ін.* Кореляційна хроностратиграфічна схема раннього докембрію Українського щита (поясн. зап.). — К.: УкрДГРІ, 2004. — 30 с.
7. *Зинченко О. В., Гринченко В. Ф., Павлов Г. Г.* О временном диапазоне формирования габбро-анортозитовых массивов северо-западной части Украинского щита // Тез. докл. IV регион. петрогр. совещ. по Европейской части СССР. — Петрозаводск, 1987. — С. 40–41.
8. *Зинченко О. В., Скобелев В. М., Есипчук К. Е. и др.* Коростенский комплекс // Петрология, геохимия и рудоносность интрузивных гранитоидов Украинского щита. — Киев: Наук. думка, 1990. — С. 134–164.
9. *Ильчеко Т. В.* Результаты исследований методом ГСЗ вдоль геотрансекта ЕВРОБРИДЖ-97 // Геофиз. журн. –2002. — **24**, № 3. — С. 36–50.
10. *Ильчеко Т. В., Бухарев В. П.* Скоростная модель земной коры и верхов мантии Коростенского плутона (Украинский щит) и ее геологическая интерпретация (по профилю ГСЗ Шепетовка — Чернигов) // Там же. — 2001. — **23**, № 3. — С. 72–82.
11. *Личак И. Л.* Петрология Коростенского плутона. — Киев: Наук. думка, 1983. — 246 с.
12. *Митрохин О. В.* До питання про склад та вікові співвідношення відмін анортозитових порід Волині // Вісн. Київ. ун-ту. Геологія. — 1998. — Вип. 15. — С. 39–41.
13. *Митрохин О. В.* Вікові співвідношення основних порід Коростенського плутону // Там же. — 2000. — Вип. 16. — С. 15–20.
14. *Митрохин О. В., Богданова С. В., Шумлянський Л. В.* Анортозитові породи Федорівського масиву (Коростенський плутон, Український щит) // Сучасні проблеми геологічної науки: зб. наук. пр. ІГН НАН України / Відп. ред. П. Ф. Гожик. — К., 2003. — С. 53–57.
15. *Митрохин О. В., Зінченко О. В.* Мегакристи високоглиноземистих ортопіроксенів у базитах Коростенського плутону та їх петрогенетичне значення // Актуальні проблеми геології України: зб. матеріалів наук. конф. — К., 2001. — С. 26.

16. *Оровецкий Ю. П.* Мантийный диапиризм. – Киев: :Наук. думка, 1990. — 172 с.
17. *Перепелов А. Б., Ефремов С. В.* Данные по распределению редких элементов для петролого-геохимических расчетов и графиков // Геохимические процессы и полезные ископаемые. — 2000. — С. 215–228. — (Вестн. ГеоИГУ; Вып. 2).
18. *Соболев В. С.* Петрология восточной части сложного Коростенского плутона. — Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1947. — 140 с.
19. *Тыкочинская Л. И., Приказчиков Л. А.* Новые данные о дайковых породах Волыни // Геохимия и рудообразование. — 1974. — № 4. — С. 106–115.
20. *Чекунов А. В.* Некоторые вопросы внутреннего строения земной коры // Геофиз. сб. АН УССР. — 1970. — Вып. 34.
21. *Amelin Yu., Heaman L. M., Verchogliad V. M., Skobelev V. M.* Geochronological constrains on the emplacement history of an anorthosite rapakivi granite suite: U-Pb zircon and baddeleyite study of the Korosten complex, Ukraine // Contribs Mineral. and Petrol. — 1994. — **116**, No 4. — P. 411–419.
22. *Andersen D. J., Lindsley D. H., Davidson P. M.* QUILF: a PASCAL program to asses equilibria among Fe-Mg-Mn-Ti oxides, pyroxenes, olivine, and quartz // Comput. and Geosci. — 1993. — **19**. — P. 1333–1350.
23. *Ashwal L. D.* Anorthosites. — Springer-Verlag Publ. Comp., 1993. — 422 p.
24. *Bogdanova S., Kozlovskaya E., Janik T et al.* The evolution of the high velocity lower crust beneath the Fennoscandia-Sarmatia Suture Zone (FSSZ), the crust-mantle transition and AMCG magmatism // Geophys. Res. Abstr. — 2006. — **8**, 04148.
25. *Bogdanova S. V., Pashkevich I. K., Buryanov V. B. et al.* The 1.80–1.74 Ga gabbro-anorthosite-rapakivi Korosten Pluton in the Ukrainian Shield: a 3–D geophysical reconstruction of the deep structure // Tectonophysics. — 2004. — **381**. — P. 5–27.
26. *Duchesne J. C.* Massif anorthosites: another partisan review // Feldspars and feldspathoids/ Ed. W. S. Brown. — NATO Adv. Snud. Inst., 1984. — Vol. 137. — P. 411–433.
27. *Duchesne J. C., Liegeois J. P., Vander Auwera J., Longhi J.* The crustal tongue melting model and the origin of massive anorthosites // Terra Nova. — 1999. — No 11. — P. 100–105.
28. *Emslie R. F.* Pyroxene megacrysts from anorthositic rocks: new clues to the source and evolution of the parent magmas // Can. Miner. — 1975. — No 13. — P. 138–145.
29. *Emslie R. F.* High pressure pyroxene megacrysts from anorthositic rocks and their bearing on the genesis of the parent magmas // Geol. Soc. Amer. Abstr. — 1975. — No 7. — P. 752–753.
30. *Emslie R. F.* Anorthosite massif, rapakivi granites and late Proterozoic rifting of North America // Precambr. Res. — 1978. —**7**, No 1. — P. 61–98.
31. *Emslie R. F.* Proterozoic anorthosite massifs // The Deep Proterozoic Crust of the North Atlantic Provinces/ Eds. A. Tobi, J. Touret. — NATO Adv. Studies Inst. — 1985. — Vol. 158. — P. 139–160.
32. *Fram M. S., Longhi J.* Phase equilibria of dikes associated with Proterozoic anorthosite complexes // Amer. Miner. — 1992. — **77**. — P. 605–616.
33. *Fuhrman M. L., Lindsley D. H.* Ternary-feldspar modeling and thermometry // Ibid. — 1988. — **73**. — P. 201–215.
34. *Lindsley D. H.* Pyroxene thermometry // Ibid. — 1983. — **68**. — P. 477–493.
35. *Longhi J., Fram M. S., Vander Auwera J., Montieth J. N.* Pressure effects, kinetics, and rheology of anorthositic and related magmas // Ibid. — 1993. — **78**. — P. 1016–1030.
36. *Longhi J., Vander Auwera J., Fram M. S., Duchesene J. C.* Some phase equilibrium constraints on the origin of proterozoic (massif) anorthosites and related rocks // J. Petrol. — 1999. — **40**, No 2. — P. 339–362.
37. *Maquil R.* Preliminary investigation on gigant orthopyroxenes with plagioclase exsolution lamellae from the Egersund-Ogna anorthositic massif // Progress in experimental petrology. — Fourth Prog. Rep. Res. Supp. by NERC. Pul. Ser. D 11. — 1978. — P. 144–146.
38. *Markl G., Frost B. R., Bucher K.* The origin of anorthosites and related rocks from the Lofoten Islands, Northen Norway: I. Field relations and Estimation of intrinsic variables // J. Petrology. — 1998. — **39**, No 8. — P. 1425–1452.
39. *Mitrokhin A. V.* The gabbro-anorthosite massives of Korosten Pluton (Ukraine) and problems of evolution of parental magmas // Abstract — GEODE field workshop 8–12th July 2001 on ilmenite deposits in the Rogaland anorthosite province, S. Norway. — NGU Geol. Surv. of Norway, 2001. — P. 86–90.
40. *Morse S. A.* A partisan review of Proterozoic anorthosites // Amer. Miner. — 1982. — **67**, No 11–12. — P. 1087–1100.
41. *Vander Auwera J., Longhi J., Duchesne J. C.* The effect of pressure on D_{Sr} (plag/melt) and D_{Cr} (plag/melt): implications for anorthosite petrogenesis // Earth and Planet. Sci. Lett. — 2000. — **178**. — P. 303–314.
42. *Wiebe R. A.* Proterozoic anorthosite complexes // Proterozoic Crustal Evolution / Ed. K. C. Condie. — Amsterdam: Elsevier. — P. 251–261.

Киев. нац. ун-т им. Тараса Шевченко, Киев
Лундский ун-т, Лунд (Швеция)
Ин-т геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н. П. Семененко НАН Украины, Киев

Поступила 18.02.2008

РЕЗЮМЕ. У межах Коростенського плутону досліджені анортозитові породи з блоковими текстурами, що характеризуються наявністю глибинних включень анортозитів васьковицького типу (A_1) у габро-анортозитах пенізевицького типу (A_2). Включення та вмісні габро-анортозити, маючи близьку

основність плагиоклазів (An_{46-59}), розрізняються асоціаціями та складом мафічних мінералів. Оцінки умов фазової рівноваги Fe-Mg силікатів свідчать про полібаричну кристалізацію анортозитів коростенського комплексу. Автори доводять, що включення анортозитів A_1 не можуть бути ліквідусними фазами, що виділилися на початкових етапах кристалізації габро-анортозитів A_2. Встановлена різниця значень тиску під час кристалізації досліджених анортозитових порід повинна відповідати глибині залягання магматичної камери анортозитів A_1, для сучасного рівня ерозійного зрізу. Нижче Федорівського масиву, розташованого у східній частині Коростенського плутону та складеного габро-анортозитами A_2, на глибині 9–20 км, ймовірно, наявний ще один автономний масив, складений більш древніми анортозитами A_1. Отримані дані добре узгоджуються з наявними геолого-геофізичними моделями глибинної будови Коростенского плутону.

SUMMARY. The anorthositic rocks with block structure characterized by presence of deep inclusions of Vaskovichy type anorthosite (A_1) in Penisevichy type gabbro-anorthosites (A_2) have been investigated in the Korosten Pluton (Ukraine). The inclusions and their incorporated gabbro-anorthosites, having the same intermediate plagioclases, are differed by mafic mineral associations. The evaluations of Fe-Mg silicate equilibrium point on polybaric crystallization of anorthositic rocks of the Korosten complex. Authors prove, that inclusion of A_1 anorthosites cannot be liquidus phases segregated at the initial stages of A_2 gabbro-anorthosite crystallization. The established differences in crystallization pressure for investigated anorthosites should correspond to a depth of A_1 anorthosites magmatic chamber relative to the present erosion level. Below Fedorovka anortosite massif located in east part of the Korosten Plutone and consisted of A_2 gabbro-anorthosites on the depth of 9–20 kms the presence of one more massif composed by more ancient A_1 anorthosites is supposed. The received data are well agreed with existing geological-geophysical models of Korosten Plutone deep structure.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 550.42 : 552.311(477)

И. А. Самборская, Г. В. Артеменко, А. В. Мартынюк, И. Н. Бондаренко

Геохимия рудных элементов в расслоенных мафитах и ультрамафитах Александровской структуры (Среднеприднепровский мегаблок Украинского щита)

Ультрамафиты Александровской структуры характеризуются нормальной и повышенной никеленосностью. Максимальный уровень накопления ванадия и титана наблюдается в габброидах. По геохимическим признакам концентрация никеля, кобальта и меди происходила в сульфидных минералах. Медно-никелевым рудам свойственна устойчивая парагенетическая ассоциация — пирротин, пентландит, халькопирит.

E-mail: regul@igmof.gov.ua

Введение. На Среднеприднепровском мегаблоке широко распространены архейские мафит-ультрамафитовые интрузии, генетически связанные с вулканогенными образованиями зеленокаменных поясов. Они разделяются на интрузии магнезиальной дунит-гарцбургитовой и кальций-магнезиальной габбро-перидотитовой формаций. С этими интрузиями связаны многочисленные рудопроявления никеля, кобальта, меди, золота, хрома, асбеста и др. [1, 3–6, 9, 11, 13–18]. Авдотьевско-Александровский габбро-перидотитовый пояс был впервые описан в своей южной части как Александровско-Апостоловская структура [13, 16]. По структурному положению и геологическому строению он имеет определенное сходство с интрузиями габбро-перидотитовой формации в Верховцевской, Сурской и других зеленокаменных структурах. К отличительным особенностям Авдотьевско-Александровской структуры относятся отсутствие вулканогенных пород, значительная мощность, весьма слабая степень метаморфизма пород во внутренних частях интрузии, наличие хорошо выраженной расслоенности ультрамафитов и габброидов [15]. В геологическом разрезе Александровской структуры выделяются нижняя толща ультрамафитового и верхняя — габброидного состава. Последние магматические фазы представлены андезиновыми анортозитами, диоритами и плагиогранитоидами возрастом 3060 млн лет. Метаморфизм пород — от зеленосланцевой до амфиболитовой фации. Вмещающие породы представлены плагиомигматитами. В стратиграфической схеме УРМСК эта ультрамафит-мафитовая ассоциация выделяется как александровский комплекс [10]. На Александровском участке выявлены рудопроявления сульфидного никеля (Александровское, Владимировское, Солдатское), что определяет необходимость более детальных исследований.

Методика. Для изучения распределения петрогенных и рудных элементов в породах мафит-ультрамафитового комплекса были использованы результаты анализов редких и редкоземельных элементов, полученные с помощью метода масс-спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (*ICP-MS*) на масс-спектрометре *Elan* 6100 в Центральной лаборатории Всероссийского геологического института. Состав сульфидов и минералов изучали в полированных шлифах и монофракциях на рентгеновском микроанализаторе *JXA*-5 в Институте геохимии, минералогии и рудообразования им. Н. П. Семененко НАН Украины. Геохимические исследова-

© И. А. Самборская, Г. В. Артеменко, А. В. Мартынюк, И. Н. Бондаренко, 2008

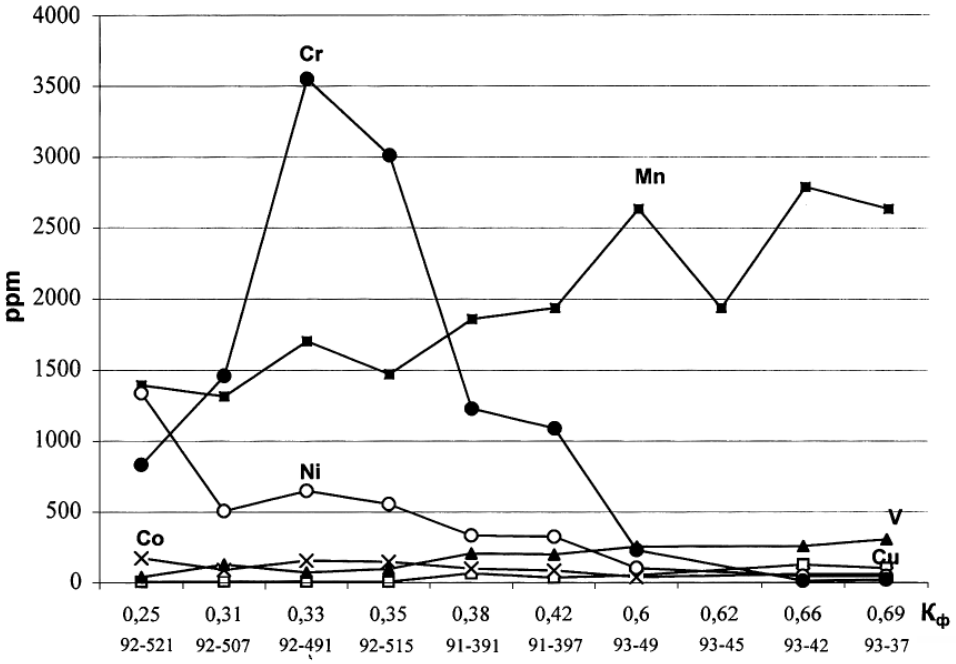


Рис. 1. График распределения рудных элементов в породах Александровской структуры (таблица): вебстерит — 91-391, 91-397, 92-507; лерцолит — 92-491, 92-515, 92-521; габбронорит — 93-42, 93-45; норит — 93-37, 93-49

ния ультрамафитов Александровской структуры выполнены по скв. 23292, 23293, 23232, 23239. Наиболее полный их разрез, представленный дунитами, лерцолитами и вебстеритами, задокументирован по скв. 23292 (гл. 378,0 м). Переходная зона от ультрабазитов к габброидам вскрыта скв. 23232 и представлена плагиоклазовыми вебстеритами. Породы расслоенного мафитового комплекса (габбро, габбронориты, нориты) изучены по скв. 23220, 23232. Они частично или полностью изменены в процессе низкотемпературного метаморфизма — амфиболизации, уралитизации, окварцевания, серпентинизации.

Результаты геохимических исследований. Наиболее характерны для ультраосновных и основных пород Александровской структуры элементы группы железа — Ni, Cr, Co, Ti, V [15]. Их содержание коррелируется с магнезиальностью и железистостью пород (рис. 1). Для высокомагнезиальных разностей (дунитов, лерцолитов) характерно обогащение хромом. С увеличением железистости пород повышается содержание титана и ванадия. Никель и кобальт накапливаются не только в ультраосновных, но и в основных породах, только в значительно меньшем количестве.

Хром. В ультрамафитах Александровской структуры содержание хрома выше кларкового в полтора–два раза [5]. В лерцолитах и дунитах оно достигает 3010–3550 ppm [15]. В пироксенитах его концентрация заметно снижается (1090–1460 ppm), в габброидах установлено минимальное значение (11,3–228 ppm). В амфиболизированных пироксенитах содержание хрома незначительно уменьшается. Это свидетельствует о том, что в процессе метасоматического преобразования ультрамафитов существенный вынос хрома за пределы интрузивных тел не происходит. Закономерности распределения хрома в ультрамафитах определяются содержанием и составом акцессорной хромшпинели (Cr_2O_3 — 12,00–20,54 %) и хроммагнетита (Cr_2O_3 — 17,09), а также породообразующих минералов: оливина (Cr_2O_3 — 0,02), клинопироксена (Cr_2O_3 — 0,06–0,48), ортопироксена (Cr_2O_3 — 0,09–0,24), амфибола

Результаты микрозондового анализа рудных минералов из тремолититов и окварцованных амфиболитов, %

Компонент	Тремолитит, скв. 23293					Окварцованный амфиболит								
	обр. 7/2, гл. 210,0 м			обр. 7/4, гл. 208,8 м		обр. 7/1, скв. 23224, гл. 115,5 м			обр. 7/18, скв. 23224, гл. 117,0 м			обр. 7/24, скв. 23221, гл. 342,5 м		
Минерал	Pyr	Pentl	Chp	Pyr	Chp	Pyr		Chp	Pyr		Chp	Chp		Pyr
Зерно	1	2	3	1	2	1	2	1	2	1	2	2	3	4
Fe	60,12	29,58	31,11	60,56	31,21	59,55	60,21	30,99	60,90	60,57	31,47	31,05	60,56	
Cu	0,00	0,01	34,17	0,01	34,42	0,01	0,00	34,73	0,03	0,00	34,26	34,42	0,01	
Ni	0,18	31,78	0,04	0,26	0,00	0,20	0,26	0,01	0,08	0,25	0,01	0,05	0,25	
Co	0,04	4,23	0,00	0,02	0,01	0,05	0,06	0,01	0,07	0,03	0,01	0,03	0,03	
Ag	0,00	0,00	0,00	0,01	0,14	0,00	0,67	0,03	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	
S	39,59	34,41	34,67	39,15	34,21	40,05	39,46	34,24	38,92	39,14	34,24	34,44	39,13	
Сумма	99,43	100,01	99,99	100,01	99,99	99,86	100,66	100,01	100,00	100,00	100,00	100,00	99,99	

Примечание. Chp – халькопирит, Pentl – пентландит, Pyr – пирротин.

(Cr_2O_3 – 0,16–0,82 %). Минералы габброидов содержат очень незначительное количество хрома.

А. Я. Каневский [8] впервые рекомендовал использовать содержание ферросилитового компонента (Fs) в пироксенах для оценки хромитоносности ультраосновных массивов. Содержание ферросилитового компонента в диопсидах лерцолитов Александровской структуры (4,37 %) сопоставимо с таковым в диопсидах ультрамафитовых хромитоносных массивов Корякского нагорья – Тамватнейского (4,23) и Елистратовского (4,26 %). Содержание Fs в диопсидах вебстеритов Александровской структуры (8,15 %) сопоставимо с содержанием Fs в таковых массива Средний Кратака Южного Урала (7,92 %) [8]. Эти данные позволяют положительно оценивать перспективы Александровской структуры на хромитоносность. В то же время, согласно критериям С. В. Москалевой [12], породы дунит-перидотит-пироксенит-габбровой формации, к которой принадлежит Авдотьевско-Александровская интрузия, не являются промышленно хромитоносными (содержание Cr_2O_3 в хромшпинелидах ультрамафитов Александровской структуры меньше 40 % (до 20,54), а отношение Cr/Fe меньше 3 (от 0,64 до 0,87)).

Никель, кобальт. Медно-никелевые руды, выявленные скв. 23254, 23293, 23311, 23315, содержат парагенетическую ассоциацию рудных минералов – пирротин, пентландит, халькопирит. Мощность рудных тел от 0,3 до 14,0 м с содержанием никеля от 0,226 до 3,9 %. Среднее содержание по Александровскому рудопроявлению составляет, %: Ni – 0,226–0,542, Cu – 0,13–0,31, Co – 0,034–0,053. Главным концентратором никеля служит пентландит. Он представлен в основном ксеноморфными зернами кремово-белого цвета с четко выраженной октаэдрической спайностью и встречается, как правило, в сплошных пирротиновых агрегатах [7].

Пентландит из тремолититов скв. 23293, гл. 210,0 м содержит, %: Fe – 29,47–29,58, Ni – 31,66–33,78, S – 34,28–34,41, примеси меди (0,01) и кобальта (4,21–4,23). Никель присутствует и в пирротине (Fe – 60,12–60,56 %, S – 39,04–39,59, Ni – 0,18–0,26, примеси кобальта (0,04–0,06), серебра (0,01), меди (0,01 %)) (таблица).

Никель и кобальт также входят в состав породообразующих силикатов, главным образом оливина (NiO – 0,13–0,55 %). Содержание никеля в оливине возрастает с увеличением его магнезиальности. Изученные оливины ультрабазитов Александровской структуры сопоставимы с оливинами никеленосных ультрабазитов Алларечинского района Кольского п-ова (NiO – до 0,34 %) [19].

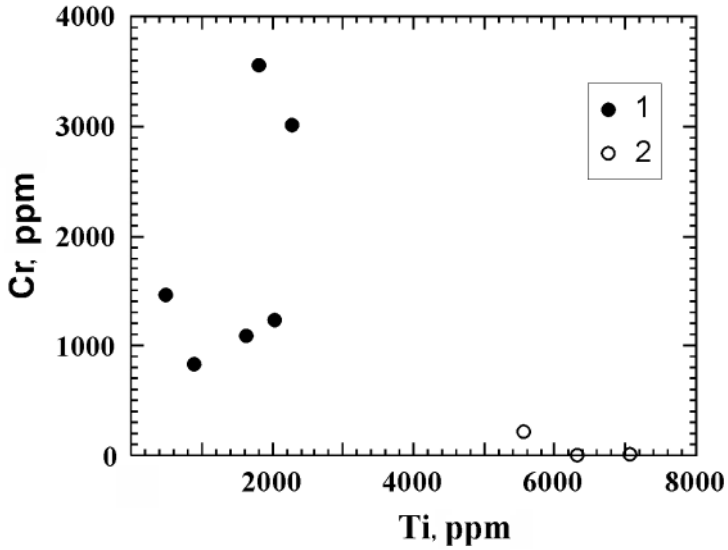


Рис. 2. Диаграмма Ti — Cr: *1* — ультрамафиты, *2* — мафиты

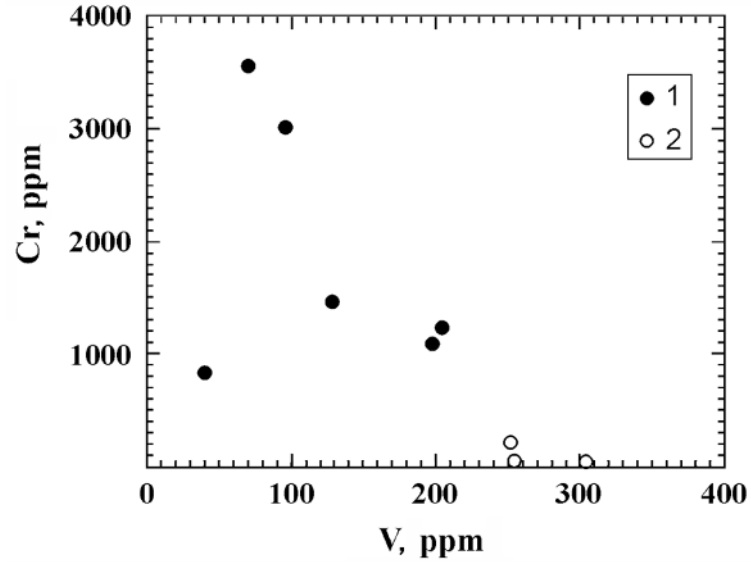


Рис. 3. Диаграмма V — Cr: *1* — ультрамафиты, *2* — мафиты

Максимальная концентрация никеля и кобальта определена в лерцолите (Ni — 555–1340, Co — 145–173 ppm). Для пироксенитов характерно содержание Ni — 324–507, Co — 83,0–97,0 ppm. В габброидах концентрация этих элементов минимальна (Ni — 42,3–102, Co — 37,2–58,0 ppm). Все породы отличаются преобладанием никеля над кобальтом. Отношение Ni/Co закономерно снижается от перидотитов (4,18–7,75) и пироксенитов (3,42–5,58) к габброидам (0,72–2,74).

Титан, ванадий. В дунитах, лерцолитах и пироксенитах содержание V превышает кларковое в пять раз, а в габброидах — в полтора раза [5]. Наблюдается последовательное возрастание концентрации ванадия и титана от ультрамафитов (V — 39,7–204, Ti — 779,35–2997,5 ppm) к мафитам (V — 252–304, Ti — 4076,6–7074,1 ppm)[15] (рис. 2, 3). Максимальный уровень накопления этих элементов характерен для мафитов. Распределение титана и ванадия в исследуемых породах обратно закономерности распределения хрома (диаграммы Ti — Cr, V — Cr, рис. 2, 3). Анализ распределения Ti по минералам показывает, что он концентрируется главным

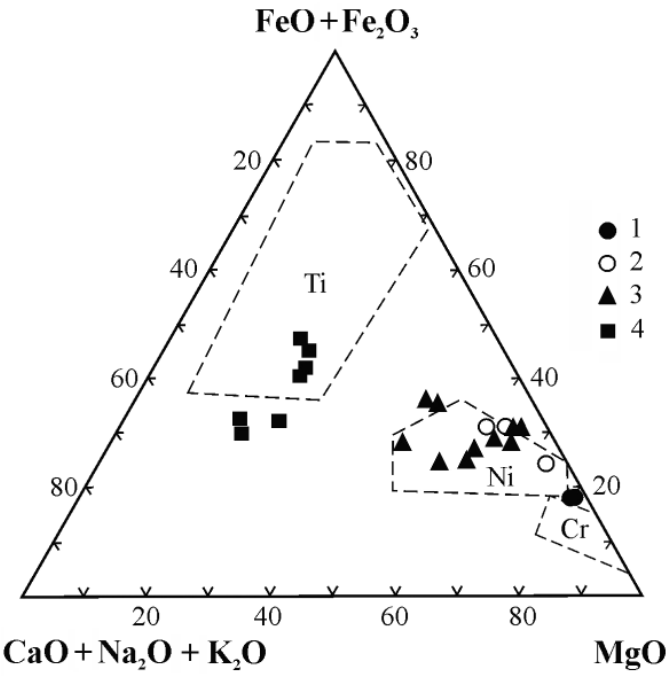


Рис. 4. Металлогеническая диаграмма А. И. Богачева [2] для интрузивных пород Александровской структуры с контурами хромито-, никеле- и титаноносных интрузий: *1* — дуниты, *2* — лерцолиты, *3* — вебстериты, *4* — габброиды

образом в хроммагнетите (TiO_2 — 2,11 %) и титанистом магнетите (TiO_2 — 3,2 %). Из породообразующих силикатов наиболее насыщены титаном орто- (TiO_2 — 0,06–0,85), клинопироксены (TiO_2 — 0,09–0,53) и амфиболы (TiO_2 — 0,05–0,99 %). В меньшей мере обогащены этим элементом оливин и акцессорная шпинель. Характер распределения ванадия в минералах ультрамафитов свидетельствует о его преимущественной приуроченности к окиснорудным соединениям, главным образом к титанистому магнетиту (V_2O_5 — 0,18 %). Отмечается содержание этого элемента и в хромшпинелидах (V_2O_5 — 0,03–0,1 %). Часть ванадия входит в породообразующие силикаты ультрамафитов и мафитов — оливин, пироксен, амфибол, плагиоклаз.

Медь, цинк, свинец. В ультрамафитах установлено, ppm: Zn — 108–170, Cu — 5–63,8, Pb — 1,4–5,98; в габброидах: Zn — 55,6–70,2, Cu — 50,2–124, Pb — < 1 [15]. Согласно этим данным, цинк преобладает над медью во всех разновидностях ультраосновных пород. Эти рудные элементы входят также в структуры всех породообразующих минералов, но поскольку для них характерно геохимическое сродство с серой, то подавляющая их часть заключена в сульфидах. Медь представлена собственным минералом — халькопиритом (Cu — 34,34–34,42 %) (таблица). Ультрамафиты характеризуются сверхкларковым содержанием Zn (в семь раз), а габброиды — Cu (в пять раз) [5].

Выводы. Рудные минералы в ультрамафитах и мафитах Александровской структуры представлены хромшпинелидами, хроммагнетитом, титанистым магнетитом, ильменитом, халькопиритом, пентландитом, пирротином. По отношению к объему породы содержание рудных минералов изменяется от единичных зерен до 1–10 %. Идиоморфная и аллотриоморфнозернистая масса рудной составляющей распределяется в виде рассеянной вкрапленности и прожилково-вкрапленных выделений. Перидотитам и пироксенитам характерен хромшпинелид-магнетитовый тип акцессорной рудной минерализации и редкая сульфидная вкрапленность, представленная пентландитом и пирротином (таблица). В габброидах и их мета-

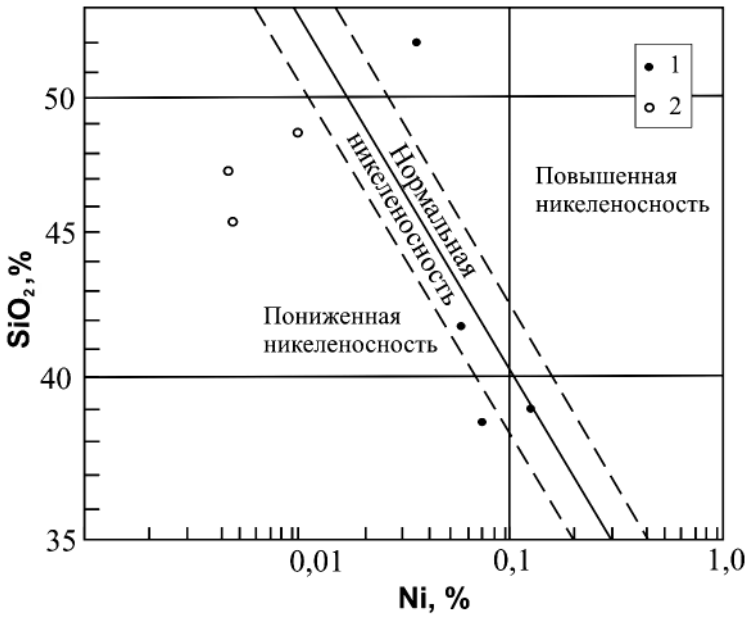


Рис. 5. Диаграмма никеленосности ультраосновных и основных пород Александровской структуры [5]: *1* — ультамафиты, *2* — мафиты

морфических аналогах выделяются ильменит, халькопирит, пирротин. Эти минералы встречаются в виде изометричной и неправильной по форме вкрапленности, расположенной в интерстициях породообразующих минералов. Присутствуют рудные вкрапления в зернах пироксена, амфибола и плагиоклаза. Преобладающая часть пирротина приурочена к трещинам в породе, где он образует выделения неправильной формы, извилистые мономинеральные прожилки. Второстепенная роль принадлежит вкрапленности пирротина. К характерным примесям в пирротине относятся кобальт (до 0,06), никель (до 0,26) и серебро (до 0,01 %) (таблица).

Сравним полученные геохимические данные с показателями благоприятных условий формирования сульфидных медно-никелевых руд, которые определил А. И. Богачев [2] для заведомо никеленосных интрузий ($MgO/(FeO + Fe_2O_3)$ = = 15–50 : 6–16, что соответствует значениям $M : F$ = 2,0–3,5 при содержании ($CaO + Na_2O + K_2O$) от 3 до 15 %). Для некоторых образцов ультрамафитов Александровской структуры $M : F$ = 1,31–4,54 при $CaO + Na_2O + K_2O$ = 0,95–10,54, что позволяет сделать вывод об их никеленосности. На металлогенической диаграмме ($CaO + Na_2O + K_2O$) — MgO — ($FeO + Fe_2O_3$) образцы дунитов попали в поле хромитоносных, а часть образцов габброидов — в поле титаноносных интрузий (рис. 4). Согласно диаграмме $Ni — SiO_2$ (рис. 5), точки состава ультрамафитов расположились в поле пород нормальной и повышенной (обр. 91-391, скв. 23232) никеленосности. Габброиды попали в поле пониженной никеленосности.

Низкое значение отношения Ni/Co (от 1 до 8), высокое (от 100 ppm) содержание меди (обр. 93-37, 93-42), высокое значение отношения Cu/Ni (от 0,05 до 3), повышенная железистость пород (> 20 %), коэффициент окисления $O = Fe^{3+}/Fe^{2+} < 0,1$ — эти геохимические признаки указывают на концентрацию никеля, кобальта, меди в сульфидных минералах.

1. *Бобров А. Б.* К вопросу о расчленении комплекса основных и ультраосновных пород Среднего Приднепровья // Геол. журн. — 1992. — № 6. — С. 52–58.
2. *Богачев А. И.* Некоторые петрохимические особенности никеленосных, титаноносных и хромитоносных интрузий // Тр. Ин-та геологии Карел. фил. АН СССР. — 1967. — Вып. 1. — С. 251–264.
3. *Бурцева З. А., Ильвицкий М. М., Колбанцев Р. В. и др.* Геохимические особенности ультраосновных и основных комплексов Украинского щита (в связи с их никеленосностью). — Л.: Недра, 1976. — 153 с.
4. *Веригин М. И.* Петрохимия и металлоносность ультраосновных пород Среднеприднепровского ме-

габлока // Геохимия и рудообразование. — 1976. — Вып. 5. — С. 25–34.
5. *Виноградов А. П.* Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. — 1962. — № 7. — С. 555–571.
6. *Зеленокаменные* пояса фундамента Восточно-Европейской платформы (геология и петрология вулканитов). / Отв. ред. С. Б. Лобач-Жученко. — Л.: Наука, 1988. — 215 с.
7. *Змиевский Г. Е.* Геологическое строение и геодинамика Токовской площади: Отчет поисково-съемочного отряда о результатах глубинного геологического картирования м-ба 1 : 50000 в пределах листов L-36-8-В, Г (южные половины), L-36-20-А, Б, проведенного в 1989–1993 гг. — Днепропетровск: Южукргеология, 1994.
8. *Каневский А. Я.* Породообразующие пироксены ультрамафитовых хромитоносных массивов типа А (Украина, Россия, Казахстан) // Геол. журн. — 2007. — № 4. — С. 74–84.
9. *Конди К.* Архейские зеленокаменные пояса: Пер. с англ. — М.: Мир, 1983. — 390 с. — (Сер. "Науки о Земле"; Т. 85).
10. *Кореляційна* хроностратиграфічна схема раннього докембрію Українського щита (схема та поясн. зап.). — К.: УкрДГРІ, 2004. — 30 с.
11. *Метабазитовые* и кератофировые алюмосиликатные формации центральной части Украинского щита / Под ред. Н. П. Семененко. — Киев: Наук. думка, 1982. — 368 с.
12. *Москалева С. В.* Гипербазиты и их хромитоносность. — Л.: Недра, 1974. — 270 с.
13. *Наливкина Э. Б.* Офиолитовые ассоциации раннего докембрия. — М.: Недра, 1977. — 183 с.
14. *Рябоконь С. М., Гаева Н. М.* Рудные минералы и зоны их проявлений в осадочно-вулканогенных породах Среднего Приднепровья // Геохимия и рудообразование. — 1976. — Вып. 5. — С. 19–25.
15. *Самборская И. А., Артеменко Г. В.* Геохимия архейских ультрамафитов Александровской структуры (Среднеприднепровский мегаблок УЩ) // Пошук. та екол. геохімія. — 2007. — № 1 (6). — С. 21–27.
16. *Семененко Н. П., Бойко В. Л., Бордунов И. Н. и др.* Ультрабазитовые формации центральной части Украинского щита. — Киев: Наук. думка, 1979. — 412 с.
17. *Стульчиков В. А.* Никеленосность ультраосновных пород зеленокаменных поясов Среднего Приднепровья // Геохимия и рудообразование. — 1992. — Вып. 19. — С. 57–69.
18. *Стульчиков В. О., Іловайська С. В., Шаркін О. П.* Породоутворюючі мінерали і нікеленосність ультраосновних порід Верхівцевського району Українського щита // Допов. АН УРСР. Сер. Б. — 1989. — № 4. — С. 19–22.

Ин-т геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н. П. Семененко НАН Украины, Киев
КГСП, Кривой Рог

Поступила 14.12.2007

РЕЗЮМЕ. Ультрамафітам Олександрівської структури властива нормальна і підвищена нікеленосність. Максимальний рівень накопичення ванадію і титану спостережений у габроїдах. За геохімічними ознаками у сульфідних мінералах концентрувались нікель, кобальт і мідь. Мідно-нікелеві руди характеризуються стійкою парагенетичною асоціацією — піротин, пентландит, халькопірит.

SUMMARY. Ultramafites of Alexandrovka structure are characterised by normal and higher nickel content. Maximum level of vanadium and titanium accumulation are observed in gabbroides. The sulfide minerals have geochemical characteristics that point to the concentration of nickel, cobalt and copper in them. The singenetic copper-nickel ores are characterised by stable paragenetic association — pyrrhotine, pentlandite, chalcopyrite.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 553.493.45:549.514.51:543.429.22

В. П. Лютоев, В. И. Силаев

Типоморфизм парамагнитных центров в структуре кварца из уральского редкометалльного месторождения

Исследованы спектры ЭПР важнейших примесных и вакансионных центров в кварце горных пород и руд эталонного для активных континентальных окраин редкометалльного жильно-грейзенового месторождения. Установлено, что состав и количество ионов, замещающих кремний, характер распределения в кварце структурных примесей служат чувствительным индикатором условий минералообразования.

vlutoev@geo.komisc.ru

По данным многочисленных исследований, в качестве типоморфных свойств кварца могут рассматриваться парамагнитные центры, появление которых в кристаллической структуре обусловлено изоморфными замещениями ионов кремния ионами Al^{3+}, Ge^{4+}, Ti^{4+} [3, 20]. При этом концентрация Al- и Ge-центров в кварце не только служит генетическим маркером, но и выступает в качестве эффективного поисково-оценочного признака [9, 15, 18, 32]. Известно, например, что максимальное содержание в кварце упомянутых выше центров наблюдается в редкометалльных пегматитах, убывая при переходе от них к относительно малоглубинным постмагматическим месторождениям альбититового, скарнового и грейзенового типов. Хорошо также известно, что германиевые центры имеют большую, в сравнении с алюминиевыми центрами, норму реакции на интенсивность редкометалльного оруденения, что объясняется более высоким сродством германия с летучими компонентами, прежде всего с фтором, способствующими рудообразованию [11].

Ранее нами было выявлено устойчивое обогащение кварца алюминиевыми и особенно германиевыми центрами в пегматоидных и аплитовидных образованиях, широко развитых в глубинных инфракрустальных комплексах архея Балтийского щита. В кварце из амфиболитов германиевые центры присутствуют, напротив, в минимальном количестве. При этом удалось доказать, что перераспределение структурного германия в пользу кварца пегматоидов происходило на фоне в целом изохимического процесса гранитизации докембрийских гнейсов [14, 33].

Объекты исследований. В настоящей работе геологические закономерности образования структурных дефектов в кварце трактуются на основе результатов изучения Боёвского вольфрам-бериллиевого жильно-грейзенового месторождения на Среднем Урале, отнесенного по итогам разведки к грейзеновому мусковит-флюорит-берилловому типу [31]. В последнее время было показано, что этот объект можно рассматривать и в более широком геолого-генетическом контексте как закономерное звено генеральной минералого-геохимической эволюции редкометалльных магмато-флюидогенных систем [12, 13].

В рамках традиционной геолого-промышленной классификации Боёвское месторождение соответствует типу геосинклинально-посторогенных гидротермально-метасоматических месторождений, специализированных на Be, REE, W, Cs, Sn [1]. Согласно современным геодинамическим воззрениям [29, 30], этот объект, рас-

© В. П. Лютоев, В. И. Силаев, 2008

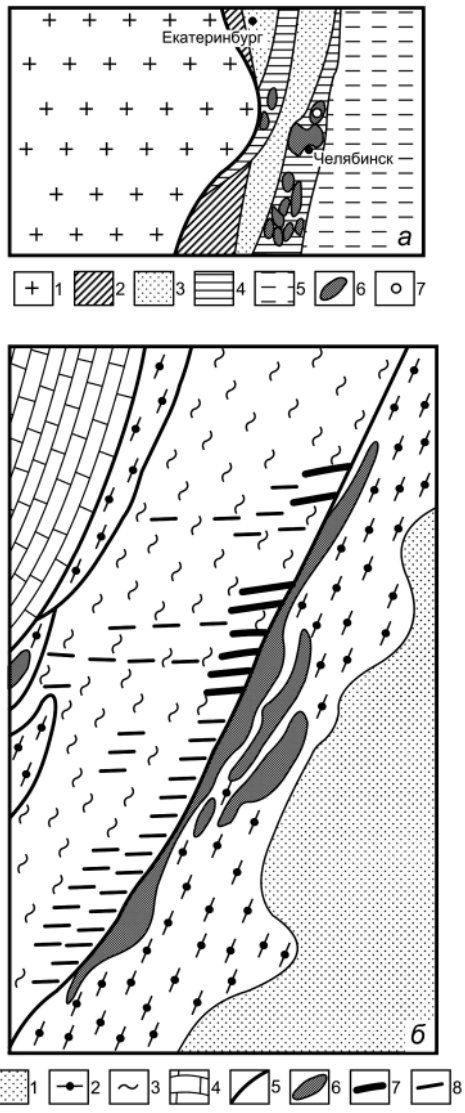


Рис. 1. Геотектоническая позиция (*а*), по Г. Б. Ферштатеру [29], и схема геологического строения (*б*), по Е. П. Шпанову с соавторами [31], Боёвского вольфрам-бериллиевого месторождения. *Условные обозначения* на *а*: *1* — пассивная континентальная окраина, *2* — островодужная зона, *3* — активная континентальная окраина, *4* — активизированные континентальные блоки, *5* — Зауралье, *6* — гранитоидные массивы, *7* — Боёвское месторождение. *Условные обозначения на б*: *1–4* — свиты песчано-сланцевая (*1*), карбонатно-сланцевая (*2*), амфиболит-гнейс-сланцевая (*3*), карбонатная (*4*); *5* — тектонические нарушения; *6* — субпластовые тела бериллиеносных грейзенов; *7*, *8* — кварцевые жилы с вольфрамитовым (*7*) и шеелитовым оруденением (*8*)

положенный на восточном склоне Урала в пределах гранитизированного континентального блока (рис. 1, *а*), представляет собой результат редкометалльного рудообразования в условиях активной континентальной окраины андийского типа. Непосредственная геологическая позиция рассматриваемого месторождения определяется его приуроченностью к крупному Шиловско-Коневскому гранитному массиву, прорывающему толщу сложно дислоцированных и метаморфизованных вулканогенно-осадочных пород среднепалеозойского возраста [10].

В районе Боёвского месторождения упомянутая толща смята в опрокинутую к западу антиклинальную складку общеуральского простирания, в ядре которой обнажаются амфиболиты и амфибол-биотитовые сланцы, а на крыльях — карбонатно-песчано-сланцевые (висячее крыло) и сланцево-карбонатные (лежачее крыло) породы (рис. 1, *б*). Складка характеризуется сложным тектоническим срывом крыльев, что, очевидно, и послужило важнейшей предпосылкой для развития здесь процессов метасоматоза и гидротермальной минерализации.

Основное редкометалльное оруденение на Боёвском месторождении представлено субсогласными платообразными залежами бериллсодержащих флюорит-кварц-мусковитовых и кварц-мусковитовых грейзенов, наложенных на породы амфиболитовой и карбонатно-песчано-сланцевой свит [5, 31]. С упомянутыми метасоматитами пространственно и генетически сопряжены кварцевые жилы и прожилки с включениями грейзеновых ксенолитов и кварц-слюдистыми оторочками — так называемыми околожильными грейзенами. Кроме того, на исследуемом объекте получила развитие система поперечных кварц-вольфрамитовых и кварц-шеелитовых жил, приуроченных к оперяющим трещинам отрыва и скола. Простирание рудных жил составляет 300–330°, падение — крутое на северо-восток [22]. По данным гравиразведки, кровля гранитного интрузива находится непосредственно под месторождением на глубине 1–1,5 км, а ближайшие его выходы на поверхность наблюдаются в 5 км западнее [10, 31].

Химический состав основных типов материнских и метасоматических горных пород исследуемого месторождения приведен в табл. 1. Результаты анализа показывают, что протолитами для большей части амфиболитов и амфибол-биотитовых сланцев, в значительной степени послуживших субстратом для грейзенизации, были высокоглиноземистые и относительно маложелезистые монцогаббро и трахибазальты (шошониты) с калиевым типом щелочности. Реже в качестве протолитов выступали, вероятно, щелочно-ультраосновные породы, близкие к мелилититам или мелилитолитам с натриевым типом щелочности. В процессе формирования субпластовых метасоматических залежей происходила закономерная и довольно контрастная перегруппировка редких элементов, в ходе которой содержание наиболее гранитофильных из них (Be, Rb, W, Pb, F) возрастало, неуклонно приближаясь к промышленным значениям [25], а содержание Sc, Zr, REE, напротив, сокращалось. Очевидно, что эта закономерность вполне корреспондируется как с грейзеновым характером рудообразующего метасоматоза, так и с присущими исследуемому объекту геохимическими признаками так называемой гранит-лейкогранитовой редкометалльной формации [7].

Оруденение на Боёвском месторождении подразделяется на два типа — бериллиевый в субпластовых залежах грейзенов и преимущественно вольфрамовый в кварцевых жилах. При этом в жилах, сопряженных с грейзенами, часто присутствуют берилл, топаз и флюорит, а в пространственно обособленных от грейзенов

Таблица 1. **Химический состав (мас. %) и содержание важнейших элементов-примесей (г/т) в горных породах и рудах Боёвского вольфрам-бериллиевого месторождения**

Компонент	1	2	3	6	4	5	7	8	9
SiO_2	50,72	42,08	48,64	49,68	57,62	48,72	49,66	47,02	65,36
TiO_2	1,29	1,2	1,43	1,23	1,14	0,95	1,56	0,24	0,08
Al_2O_3	19,77	18,19	18,6	18,46	16,17	17,84	20,77	22,52	12,42
Fe_2O_3	9,45	20,31	12,81	12,11	9,23	7,57	8,32	5,01	2,82
MgO	2,94	3,65	3,96	3,02	2,95	2,73	3,1	2,07	1,45
MnO	0,16	0,59	0,2	0,3	0,14	0,11	0,16	0,15	0,25
CaO	6,10	10,21	5,32	7,65	4,21	6,88	2	6,99	6,32
Na_2O	3,57	1,58	2,66	2,54	2,2	0,33	0,73	0,28	0,23
K_2O	3,74	0,35	2,88	0,29	2,91	6,64	8,05	8,05	4,74
P_2O_5	0,34	0,25	0,26	0,23	0,19	0,25	0,15	0,08	0,03
П. п. п.	2,39	2	3,28	4,03	2,99	7,41	4,92	6,32	4,95
Сумма	100,47	100,41	100,04	99,54	99,75	99,49	99,42	98,73	98,65
H_2O	0,43	0,31	0,5	0,75	0,33	0,15	0,28	0,22	0,1
CO_2	0,1	0,12	0,15	0,13	0,21	0,16	0,16	0,31	0,66
K_2O + $+Na_2O$	7,31	1,93	5,54	2,83	5,11	6,97	8,78	8,33	4,94
Na_2O/K_2O	0,95	4,51	0,92	8,76	0,76	0,05	0,09	0,03	0,05
*Sc	24	32	30	32	30	17	Не опр.	10	3
*Zr	54	23	31	2	26	48	" "	13	2
*Pb	10	22	43	15	90	47	" "	130	> 20000
*Be	3,6	1,2	3,7	39	320	2,7	160	99	11
*W	6	13	27	300	120	Не опр.	540	810	2200
*REE	81	96	107	58	71	78	79	32	11
**Li	69	39	96	41	110	280	Не опр.	180	51
**Rb	150	15	330	29	300	950	" "	950	520
***F, %	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	1,5	" "	1,1	2,8

Примечание. 1 — гнейс биотит-плагиоклазовый; 2 — амфиболит гранатовый; 3 — амфиболит; 4 — амфиболит осветленный; 5 — амфиболит сильно измененный, пиритизированный; 6 — эпидозит апоамфиболитовый; 7 — метасоматит апоамфиболитовый, пористый; 8 — грейзен апоамфиболитовый берилл-флюорит-кварц-мусковитовый; 9 — флюорит-кварц-мусковитовые оторочки у кварцевых жил. *Методы определения*: *оптико-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (Т. Н. Тарасова), **атомно-абсорбционная спектрофотометрия (О. В. Кокшарова), ***спектральный количественный анализ (Т. И. Иванова).

кварцевых жилах — вольфрамит, шеелит и галенит. Как известно, такое разделение продуктивных компонентов вообще характерно для комплексных редкометалльных месторождений [27], объясняясь латеральной и вертикальной дифференциацией гранитогенных летучих компонентов [28].

Вольфрамит в рудных жилах сильно марганцовистый, что показано следующей эмпирической формулой $(Fe_{0,17-0,58}Mn_{0,57-0,73}Mg_{0,06-0,14})[WO_4]$. Содержание гюбнеритового минала в нем колеблется от 47 до 74 мол. %, соответствуя составу вольфрамита из среднетемпературных гидротермальных месторождений [4]. Важнейшая особенность боёвского вольфрамита — его необычное обогащение магнием почти до 2 мас. % MgO, обусловленное, вероятно, повышенной магнезиальностью вмещающих жилы метаморфических пород. Характерными примесями к магнезиально-марганцовистому вольфрамиту в поперечных жилах выступают шеелит состава $(Ca_{0,72-0,81}Mg_{0-0,09}Mn_{0-0,04}Fe_{0-0,02})[WO_4]$ и серебросодержащий галенит. В последнем содержание серебра достигает 4,5 мас. %, что, как правило, встречается только в галените, обогащенном висмутом [8, 17, 19]. Следует отметить, что столь значительное обогащение исследуемого галенита эндокриптным серебром, легко теряемым даже при непродолжительном нагревании [23], свидетельствует о том, что вольфрамоносные жилы на Боёвском месторождении после своего образования не претерпевали прогрева.

Проведенные физико-химические исследования показали, что в ряду амфиболиты → амфиболиты гидротермально измененные → грейзены происходит последовательное уменьшение pH и возрастание Eh суспензий, однозначно указывающие на кислотный характер рудообразующего метасоматоза. Аналогичные параметры для кварц-вольфрамитовых жил свидетельствуют о нейтрально-слабощелочных и более восстановительных условиях их образования [24]. Все это в целом хорошо согласуется с моделью формирования жильно-грейзеновых редкометалльных месторождений в два этапа [6] — *ранний* кислотно-окислительный (бериллиеносные флюорит-кварц-мусковитовые грейзены) и *поздний* восстановительно-слабощелочной (кварцевые жилы с шеелит-вольфрамитовым оруденением).

В качестве непосредственных объектов исследования нами использованы пробы кварца из берилл-флюорит-кварц-мусковитовых грейзенов; флюорит-кварц-мусковитовых оторочек у кварцевых жил, сопряженных с грейзенами; кварцевых жил с ксенолитами грейзенов и гнездами крупночешуйчатого мусковита; кварцевых жил с линзо- и прожилковидными выделениями позднего мусковита; поперечных кварцевых жил с галенит-шеелит-вольфрамитовой минерализацией; безрудных кварцевых жил, отобранных за пределами месторождения (табл. 2). Методом ЭПР

Таблица 2. **Концентрации (10^{15} спин/г) парамагнитных центров в кварце из редкометалльных грейзенов и жил на Боёвском вольфрам-бериллиевом месторождении**

Номер образца	Характеристика пород	Парамагнитные центры			
		$[AlO_4]^0$	$[GeO_4Li^+]^0$	E_1'	$E_1' + E_2'$
СХ-06-18	Грейзен	192	2,33	0,74	2,9
СХ-06-23	Флюорит-кварц-мусковитовая оторочка у кварцевой жилы ("околожильный грейзен")	113	1,20	0,50	2,4
СХ-06-13	Жила кварцевая с ксенолитами грейзена	118	0,59	0,39	2,7
СХ-06-38	Жила кварцевая с прожилками параллельно-пластинчатых агрегатов позднего мусковита	49	0,02	0,37	1,6
СХ-06-39	Жила кварцевая с шеелит-вольфрамитовой минерализацией	43	0,37	0,18	2,4
СХ-06-40	Жила кварцевая безрудная	41	0,09	0,24	3,0

Примечание. Концентрацию центров E_1' измеряли в термоактивированном кварце, а суммарную концентрацию центров $E_1' + E_2'$ определяли после γ-облучения кварца дозой 0,5 Мрад.

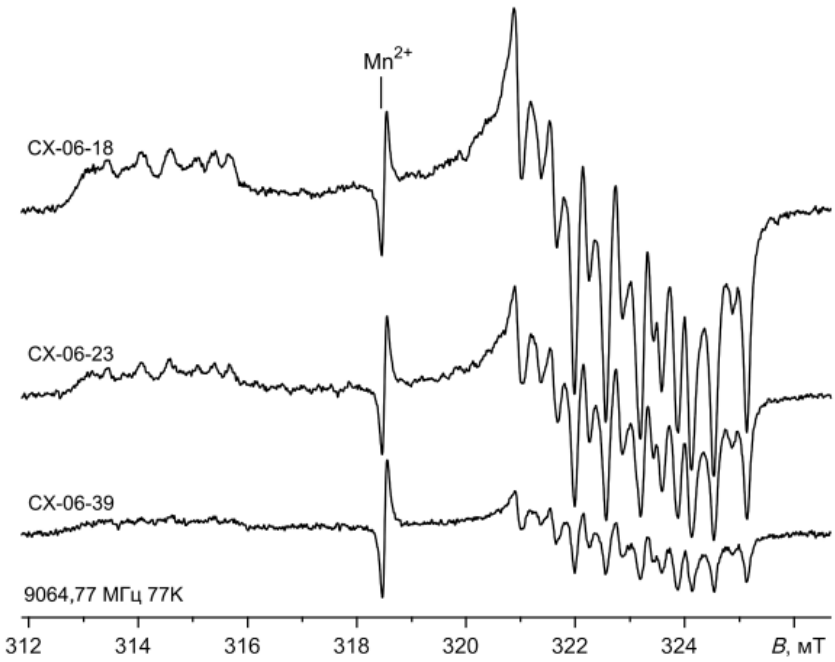


Рис. 2. Спектры ЭПР $[AlO_4]^0$-центров в образцах исследуемого кварца, γ-облученных дозой 30 Мрад. Mn^{2+} — сигнал от референтного образца. Спектры нормированы по интенсивности линии Mn^{2+} и массе образца (95 мг)

во всех этих пробах были оценены значения концентрации Al-, Ge-центров, а также центров вакансионного типа — E_1', концентрация которых зависит от радиоактивности вмещающих пород и времени существования кварца с момента его кристаллизации или прогрева, т. е. от аккумулированной дозы облучения.

Методика исследований. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре *SE/X*-2547 (*RadioPAN*, Польша) от порошковых препаратов, в режимах, оптимальных для выявления минимального количества Ge-центров (комнатная температура, мощность СВЧ — 40 мВт, B_m = 0,1 мТ, масса образца — около 200 мг) и Al-центров (77 K, мощность СВЧ — 7 мВт, B_m = 0,1 мТ, масса образца — около 100 мг). Для нормирования интенсивности спектров использовалась линия ЭПР Mn^{2+} от референтного образца MgO, ампула с которым была закреплена на стенке резонатора. Температура корпуса резонатора стабилизировалась на уровне 290 K. В качестве мер абсолютной концентрации использовали набор отраслевых кварцевых эталонов (ВИМС) и стандартный образец ДФПГ. Погрешности оценки абсолютной и относительной концентрации центров достигали, соответственно, 25–30 и 10–15 %.

Парамагнитные состояния Al- и Ge-дефектов возбуждались с помощью γ-излучения на установке *MPX*-γ-20 (изотоп ^{60}Co, СПбГТИ(ТУ)) при комнатной температуре. Дозы облучения для обнаружения Ge- и Al-центров составляли, соответственно, 0,5 Мрад (мощность дозы — 20 рад/с) и 30 Мрад (мощность дозы — 70 рад/с), что приближается к условиям насыщения [21]. Для исключения влияния природной радиации на результаты лабораторного облучения кварц был предварительно отожжен при 520 °C. В целях определения концентрации E_1'-центров использовалась их термоактивация при 300 °C в течение 10 мин в соответствии с известной рекомендацией [16]. Кроме того, концентрация E_1' была измерена в препаратах, облученных низкой дозой 0,5 Мрад.

Результаты. Парамагнитные Al-, Ge-, E_1'-центры были зарегистрированы нами во всех исследованных образцах, подвергнутых радиационно-термической

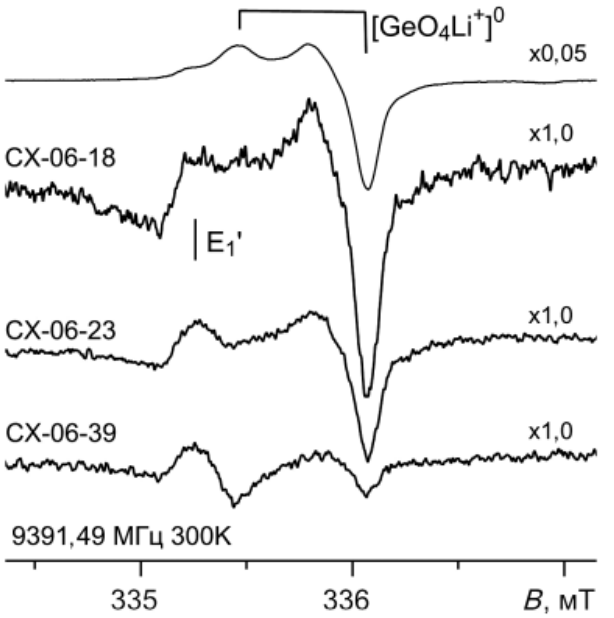


Рис. 3. Спектры ЭПР $[GeO_4Li^+]^0$-центров в образцах кварца, облученных дозой 0,5 Мрад. Верхний спектр — пегматитовый кварц из Карелии, коэффициент усиления в 20 раз меньше, чем для других спектров

активации. Результаты соответствующих оценок приведены в табл. 2. После нормирования спектров ЭПР парамагнитных $[AlO_4]^0$-центров на интенсивность референтной линии Mn^{2+} и навеску образцов выявилась четкая тенденция сокращения интенсивности сигнала в направлении от кварца из грейзенов к кварцу из жил, сопряженных с грейзенами, а затем строго последовательно к кварцу из вольфрамоносных и безрудных жил (рис. 2). При этом соответствующие значения концентрации алюминиевых центров изменяются в пять раз — от $2 \cdot 10^{17}$ до $0{,}4 \cdot 10^{17}$ спин/г. Следует, однако, подчеркнуть, что максимальное значение концентрации Al-центров, полученное для кварца из боёвских апоамфиболитовых грейзенов, на порядок уступает таковому для кварца из бериллиеносных грейзенов, образованных за счет кислых алюмосиликатных пород [11].

В кварце из грейзеноподобной оторочки и жилы с грейзеновыми ксенолитами концентрация центров $[AlO_4]^0$ составляет около $1{,}2 \cdot 10^{17}$ спин/г, что более чем в полтора раза ниже таковой в кварце из собственно грейзенов, но почти втрое выше, чем в кварце из поперечных жил с вольфрамовым оруденением. Также привлекает внимание, что кварц из жилы с параллельно-пластинчатыми выделениями позднего мусковита (СХ-06-38) также сильно обеднен алюминиевыми центрами, приближаясь по этому свойству к кварцу из поперечных рудных жил, обособленных от грейзенов.

Германиевые парамагнитные центры в исследуемом кварце представлены литиевой разновидностью — $[GeO_4Li^+]^0$ (рис. 3). Обычно в природном кварце на эту разновидность приходится до 80 % общей концентрации Ge-центров [20]. В нашем случае вариация концентрации Ge-центров в два раза превышает разброс концентрации Al-центров, достигая относительного максимума в кварце из грейзенов. Это довольно близко совпадает с опубликованными данными изучения бериллиеносных грейзенов, развивающихся по кислым алюмосиликатным породам [11], но на порядок уступает концентрации германиевых центров в кварце из карельских пегматитов (рис. 3).

Минимальное значение концентрации германиевых центров зафиксировано для кварца из жилы с выделениями позднего мусковита (СХ-06-38). Образцы квар-

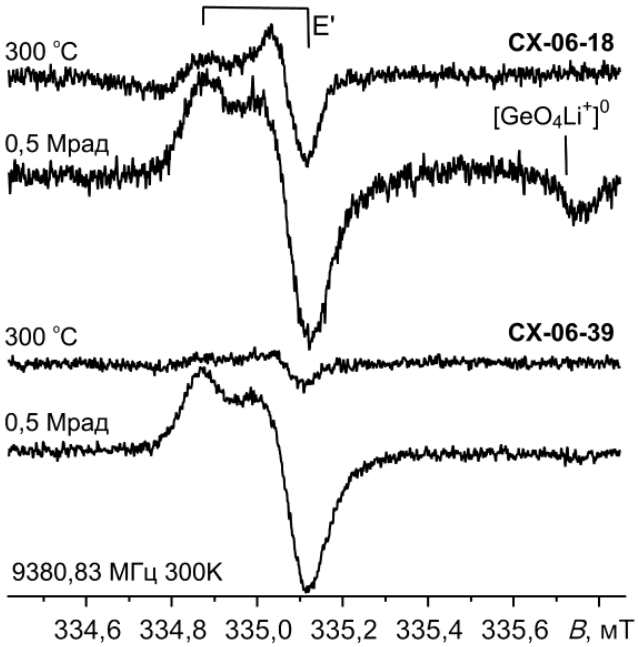


Рис. 4. Спектры ЭПР E'-центров в термоактивированном (300 °С, 10 мин) и облученном дозой 0,5 Мрад кварце грейзена (обр. СХ-06-18) и секущей грейзен W-содержащей жилы (обр. СХ-06-18). Усиления для всех спектров одинаковы, мощность СВЧ — 0,2 мВт, амплитуда модуляции — 0,1 мТ, навеска — 200 мг

ца из грейзеноподобной оторочки и поперечных вольфрамоносных жил характеризуются промежуточными значениями (табл. 2). Исключением из этого ряда служит кварц из безрудных жил, выявленных за пределами Боёвского месторождения. В этом минерале концентрация германиевых центров не превышает фоновой. Таким образом, различия исследованных нами генетических разновидностей кварца по концентрации Ge-центров оказались гораздо более контрастными, чем по концентрации Al-центров, как это следует и из результатов, приведенных [2].

Типичные спектры E'-центров в кварце представлены на рис. 4. Согласно полученным данным, в термоактивированном кварце исследуемого объекта выявляются только центры E_1', которые, как известно, могут служить признаком природного γ-облучения минералов. После лабораторного облучения концентрация E'-центров в образцах кварца резко повышается. Соответствующий ЭПР сигнал, судя по форме линии, является суперпозицией вкладов E_1'-центров и их протонных разновидностей — E_2'-центров. Значения концентрации E_1'-центров в кварце из грейзена, измеренные после облучения и термоактивации, существенно превышают фоновое значение $1{,}7 \cdot 10^{14}$ спин/г [21]. Кварц из рудных и безрудных жил, напротив, характеризуется лишь фоновой концентрацией термоактивированных E_1'-центров. Таким образом, количество E_1'-центров, зарегистрированных в термоактивированных образцах, последовательно сокращается в направлении от грейзенов к грейзеноподобным оторочкам, жилам с грейзеновыми ксенолитами и далее к рудным и безрудным жилам.

Значения концентрации E'-центров, выявляющихся в облученных образцах, в 2–10 раз превышают таковые для термоактивированного кварца, но при этом практически постоянны, составляя около $3 \cdot 10^{15}$ спин/г. Исключением здесь служит кварц из жилы с выделениями позднего мусковита (СХ-06-38), в котором концентрация гамма-стимулированных центров E_1' + E_2' минимальна.

Обсуждение. Данные, полученные при ЭПР-исследовании синтетического и природного кварца, показывают, что концентрация в нем структурных примесей

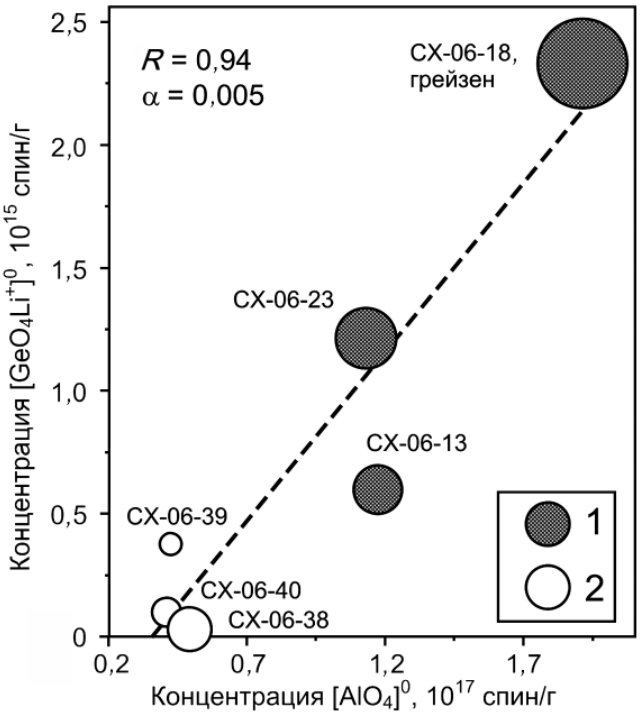


Рис. 5. Диаграмма концентрации парамагнитных центров в кварце из метасоматитов и жил: *1* — грейзены и кварцевые жилы, сопряженные с грейзенами, *2* — рудные и безрудные жилы, обособленные от грейзенов. Диаметр маркера пропорционален концентрации E_1'-центров

алюминия и германия находится в сложной аддитивной зависимости от химической обстановки в среде минералообразования, термодинамических параметров, характера и интенсивности эпигенетических изменений. Однако при всем этом между соответствующими парамагнитными центрами в кварце практически всегда выявляется прямая корреляция [11, 15]. В случае Боёвского месторождения особенно сильная связь обнаруживается между Ge- и Al-центрами, коэффициент которой составляет 0,94. Мы полагаем, что этот факт можно рассматривать как указание на единое происхождение соответствующих структурных примесей в исследуемом кварце.

В кварце Боёвского месторождения реализуется сильная тенденция последовательного снижения концентрации Al- и Ge-центров в направлении от ранних высокотемпературных и кислотных метасоматитов с бериллиевым оруденением к более поздним среднетемпературным вольфрамоносным жилам и далее к безрудным жилам, получившим развитие за пределами месторождения (рис. 5). Упомянутую тенденцию можно, вероятно, трактовать как непрерывную, на что указывают промежуточные значения концентрации парамагнитных центров в кварце из грейзеноподобных оторочек и жил с грейзеновыми ксенолитами. При этом, однако, следует учитывать, что градиент сокращения в указанном выше направлении концентрации германиевых центров более чем на порядок выше, чем соответствующий градиент изменения концентрации алюминиевых центров. Из этого следует, что кварц грейзенов по сравнению с кварцем жил сильно обогащен именно германиевыми центрами, концентрация которых при переходе к жилам снижается гораздо быстрее, чем концентрация алюминиевых. Причина такой диспропорции состоит, очевидно, в различиях кислотно-основных свойств замещающих кремний химических элементов. В кислотной обстановке грейзенизации превалирует активность более кислотного германия, а в нейтрально-слабощелочной — более

щелочного алюминия. Весьма показательно, что похожая закономерность выявляется и в экспериментах [2, 26].

Полученные нами результаты также свидетельствуют о весьма сильной прямой корреляции между примесными центрами и вакансионными центрами радиационной природы. Например, коэффициент парной корреляции между Al- и E_1'-центрами достигает в нашем случае 0,94, а коэффициент корреляции между E_1'- и Ge-центрами — 0,91. При этом концентрации E'-центров в термоактивированном и облученном кварце не коррелируются. Следует подчеркнуть, что обнаруживающаяся корреляция между примесными и вакансионными центрами косвенная, поскольку происхождение этих дефектов различно. Как известно, концентрация E_1'-центров в минералах определяется лишь дозой природного облучения и временем экспозиции. За начальный момент их появления принимается время достижения минералом нормальной температуры. Повторный длительный прогрев кварца до 300–400 °С приводит к исчезновению предцентров (вакансий кислорода) и, следовательно, дезактивации образцов.

В настоящее время у нас нет сведений о действительной дозе естественного облучения пород исследуемого месторождения. Однако некоторые выводы из анализа E_1'-центров в кварце все же можно сделать. В частности, мы приходим к заключению о том, что высокая концентрация E_1'-центров в кварце из грейзенов свидетельствует о достаточно высоком здесь радиационном фоне, заметно сокращающемся при выходе за пределы Боёвского месторождения. Почти вдвое более низкая, чем в кварце из грейзенов, концентрация E_1'-центров в кварце из жил, сопряженных с грейзенами, говорит о том, что эти горные породы после своего образования не подвергались отжигу, а температура кристаллизации кварца в упомянутых жилах не превышала 300–400 °С. В целом постоянство суммарной концентрации радиационных E'-центров (E_1' + E_2'-центров) в кварце из различных типов боёвских жил дает основание отнести последние к единой гидротермальной системе, формировавшейся в более или менее однородной радиационно-термической обстановке.

Таким образом, проведенные исследования со всей очевидностью подтверждают генетическую информативность ЭПР-спектроскопических свойств кварца. Становится очевидным, что состав и количество ионов, замещающих в нем кремний, характер распределения структурных примесей служат чувствительным индикатором условий минералообразования, в особенности кислотности-щелочности. Последнее обусловлено тем, что замещающие кремний ионы Ge^{4+}, Ti^{4+}, Fe^{3+}, Al^{3+} существенно различаются по своим кислотно-основным свойствам и, следовательно, не могут не отражать самых тонких физико-химический изменений.

Статья посвящается светлой памяти известных российских минералогов Анатолия Федоровича Кунца и Бориса Андреевича Остащенко.

1. *Архангельская В. В.* Региональные тектонические критерии поисков месторождений редких элементов // Разведка и охрана недр. — 1982. — № 11. — С. 6–11.
2. *Балицкий В. С., Самойлович М. И., Цинобер Л. И.* Некоторые особенности изоморфизма германия в кристаллах кварца // Геохимия. — 1969. — № 4. — С. 421–424.
3. *Бершов Л. В., Гинзбург А. И.* Магнитная спектроскопия при геологоразведочных работах // Разведка и охрана недр. — 1982. — № 11. — С. 11–18.
4. *Булдаков И. В.* О происхождении полосчатых кварц-гюбнеритовых жил месторождения "Западное" в Центральном Казахстане // Минералогия и геохимия. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1964. — Вып. 1. — С. 95–106.
5. *Григорьев Н. А.* Необычный минеральный баланс бериллия в флюорит-гидромусковитовой коре выветривания. Боёвское месторождение. Урал // Геохимия. — 1997. — № 10. — С. 1066–1069.
6. *Думлер Ф. Л.* Вертикальная геохимическая зональность грейзеновых месторождений // Геология руд. месторождений. — 1976. — № 6. — С. 34–43.
7. *Зарайский Г. П., Аксюк А. М., Чевычелов В. Ю., Зельтман Р.* Геохимические критерии прогноза редкометалльного оруденения, связанного с гранит-лейкогранитовой магматической формацией по геологическим и экспериментальным данным // Геологическая служба и минерально-сырьевая база на пороге XXI века. — СПб., 2000. — Т. 3. — С. 16–17.

8. *Иванов В. В., Белевитин В. В., Борисенко Л. Ф. и др.* Средние содержания элементов-примесей в минералах. — М.: Недра, 1973. — С. 23–34.
9. *Корчемагин В. А., Купенко В. И., Панов Б. С., Шрён В.* К распределению германия в кварцах Донецкого бассейна и Рудных гор (ГДР) // Геохимия. — 1978. — № 7. — С. 1084–1088.
10. *Куплетский Б. М.* Гранитные интрузии Восточного склона Среднего Урала и их редкометалльное оруденение // Тр. Ин-та геол. наук. — 1971. — Вып. 218. — С. 1–69.
11. *Куприянова И. И., Миловидова Н. Д., Рябцев В. В., Шпанов Е. П.* Германиевые и алюминиевые центры в кварце редкометальных месторождений // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. — 1989. — № 6. — С. 94–102.
12. *Лупашко Т. Н., Шурига Т. Н., Силаев В. И. и др.* Распределение спектроскопически активных центров во флюорите редкометалльных месторождений как отражение эволюции процессов рудообразования // Мінерал. журн. — 2007. — **29**, № 3. — С. 82–92.
13. *Лупашко Т. Н., Шурига Т. Н., Силаев В. И. и др.* Спектроскопические свойства флюорита как критерий металлогенической типизации редкометалльных месторождений // Щелочной магматизм Земли и его рудоносность: Материалы Междунар. (стран СНГ) совещ. — Киев, 2007. — С. 153–159.
14. *Лютоев В. П., Виноградова Н. П.* Структурные дефекты кварца в задачах выделения и корреляции архейских метаморфических комплексов по разрезу Кольской сверхглубокой скважины // Докл. РАН. — 2005. — **400,** № 5. — С. 671–674.
15. *Миловидова Н. Д., Михайлов А. Г., Степаненко Н. И., Фельдман Л. Г.* Концентрация Ge- и Al-центров в блоковом кварце редкометалльных пегматитов как показатель их рудоносности // Минерал. журн. — 1984. — **6**, № 4. — С. 26–32.
16. *Моисеев Б. М.* Природные радиационные процессы в минералах. — М.: Недра, 1985. — 174 с.
17. *Онтоев Д. О., Корсакова Н. В.* Висмут- и серебросодержащие галениты Джидинского рудного поля (Западное Забайкалье) // Докл. АН СССР. — 1967. — **174**, № 1. — С. 201–204.
18. *Павлишин В. И., Мазыкин В. В., Матяш И. В., Швец Д. И.* Тенденция изменения содержания структурной примеси алюминия в зернистых агрегатах кварца // Геохимия. — 1979. — № 8. — С. 1159–1165.
19. *Паталаха Г. Б., Парилов Ю. С.* Формы вхождения серебра в сульфиды свинцово-цинковых месторождений Центрального Казахстана // Минералогия и геохимия Центрального Казахстана и Алтая. — Алма-Ата: Наука, 1971. — С. 111–118.
20. *Раков Л. Т.* Генетическое и поисковое значение структурных дефектов в кварце месторождений полезных ископаемых. Минеральное сырье. — М.: ВИМС, 1977. — № 1. — С. 74–84.
21. *Раков Л. Т., Миловидова Н. Д., Моисеев Б. М.* Экспрессное определение методом ЭПР содержаний изоморфных примесей в образцах кварцевого сырья. — М.: ВИМС, 1991. — 16 с.
22. *Рундквист Д. В.* Некоторые особенности морфологии и строения кварц-вольфрамитовых жил Среднего Урала // Геология руд. месторождений. — 1961. — № 1. — С. 69–79.
23. *Савва Н. Е., Волков А. В., Сидоров А. А.* Термальный метаморфизм Au-Ag руд месторождения Нявленга (Северо-Восток России) // Докл. РАН. — 2007. — **413**, № 5. — С. 655–660.
24. *Силаев В. И., Хазов А. Ф.* Боёвское редкометалльное месторождение: физико-химические свойства горных пород и руд как критерий их происхождения // Геология и полезные ископаемые Западного Урала: Материалы регион. науч.-практ. конф. — Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 2007.
25. *Солодов Н. А., Балашов Л. С., Кременицкий А. А.* Геохимия лития, рубидия и цезия. — М.: Недра, 1980. — 233 с.
26. *Ставров О. Д., Моисеев Б. М., Раков Л. Т.* Исследование зависимости между концентрацией алюминиевых центров и содержанием в природных кварцах щелочных элементов // Геохимия. — 1978. — № 3. — С. 333–339.
27. *Сырицо Л. Ф.* Изучение распределения редкометалльного оруденения методом математической статистики // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. — 1963. — **92**, № 4. — С. 434–444.
28. *Трошин Ю. П.* Зональное распределение летучих компонентов в апикальных частях гранитоидных интрузивов и зональность оруденения (на примере центральной части Восточного Забайкалья) // Геология руд. месторождений. — 1976. — № 4. — С. 11–21.
29. *Ферштатер Г. Б.* Структурно-формационная зональность Урала и магматизм // Геотектоника. — 1992. — № 6. — С. 3–17.
30. *Ферштатер Г. Б., Беа Ф., Бородина Н. С. и др.* Надсубдукционные анатектические гранитоиды Урала // Геология и геофизика. — 2002. — **43**, № 1. — С. 42–56.
31. *Шпанов Е. П., Куприянова И. И., Заболотная Н. П., Шацкая В. Т.* Мусковит-флюорит-берилловый тип // Генетические типы гидротермальных месторождений бериллия. — М.: Недра, 1975. — С. 103–112.
32. *Щербакова М. Я., Сотников В. И., Проскуряков А. А. и др.* Об использовании спектров ЭПР кварца при оценке рудоносности (на примере золоторудной и медно-молибденовой минерализации) // Геология руд. месторождений. — 1976. — № 5. — С. 63–69.
33. *Lutoev V. P.* Application of the ESR method in geological correlation problems // Appl. Magn. Reson. — 2005. — **28**, No 3–4. — P. 311–330.

Ин-т геологии Коми УрО РАН, Сыктывкар

Поступила 26.03.2008

РЕЗЮМЕ. Досліджені спектри ЕПР найважливіших домішкових і вакансійних центрів у кварці гірських порід і руд еталонного для активних континентальних околиць рідкіснометалевого жильно-грейзенового родовища. Встановлено, що склад і кількість іонів, що заміщають кремній, характер розподілу в кварці структурних домішок є чутливим індикатором умов мінералоутворення.

SUMMARY. The paper deals with EPR-spectra of the most important addition and vacancy centres in quartz of mountain rocks and ores of rare-metal vein-greisen deposit being standard for active continental vicinities. It has been established that the composition and number of ions which substitute silicon, the character of distribution of structure additions in quartz is a sensitive indicator of mineral formation conditions.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК 549.057: 546.76-31

Г. Т. Остапенко, Б. М. Мицюк, Н. В. Гузь, В. А. Куц

Влияние физико-химических условий на гидротермальный синтез магнитных кристаллов диоксида хрома

Изучено влияние разных физико-химических факторов на синтез магнитных кристаллов диоксида хрома CrO_2 в гидротермальных условиях. Установлены оптимальные режимы синтеза чистой фазы CrO_2 в зависимости от температуры, парциального давления кислорода, продолжительности опытов и содержания воды в реакционной среде. Опыты проводились при температуре 230–400 °С, парциальном давлении кислорода 105–310 атм и содержании воды 5–36 %. Получены кристаллы размером от 2–3 до 7–10 мкм. Показана определяющая роль воды в синтезе чистой фазы CrO_2.

Сравнительно недавно было установлено, что диоксид хрома, в отличие от всех других оксидов *d*-элементов — ферромагнетик, который при комнатной температуре обладает почти 100 %-ной спиновой поляризацией [5, 7, 8, 10]. Кроме того, в гранулированной форме CrO_2 проявляет туннельное магнитосопротивление [4]. Эти свойства позволяют использовать CrO_2 в спин-электронных устройствах. Однако широкому применению его в спинтронике препятствует недостаточная разработка методов синтеза фазово чистой двуокиси хрома в виде порошка и особенно в виде пленок.

В настоящей работе проведено исследование влияния различных физико-химических факторов на синтез монофазных микрокристаллов CrO_2 в гидротермальных условиях. Известно несколько работ по синтезу CrO_2 в автоклавной технике в сухих безводных условиях [1, 3, 6] и в присутствии воды в реакционной среде [2, 9]. Однако систематические исследования влияния различных условий на гидротермальный синтез и качество кристаллов не проводились. В этом плане нами изучено влияние химического состава исходных реакционных смесей, роль воды, температуры и продолжительности опытов, а также влияние парциального давления кислорода на фазовую чистоту, дисперсность и характер раскристаллизации диоксида хрома.

Эксперименты проводились в автоклавах разной конструкции, изготовленных из высокопрочной жаростойкой стали ЭИ-437Б. В качестве исходного вещества был использован химически чистый триоксид хрома CrO_3. Последний, как следует из литературных данных [6], в процессе нагрева при температуре 200–400 °С распадается с выделением кислорода и последовательным образованием промежуточных оксидных фаз хрома по схеме:

$$CrO_3 \rightarrow Cr_3O_8 \rightarrow Cr_2O_5 \rightarrow CrO_2 \rightarrow Cr_2O_3.$$

Кроме того, в гидротермальных условиях была обнаружена также фаза хромата хрома $Cr_2(CrO_4)$ или Cr_5O_{12} [2]. Образование каждого из этих оксидов зависит от температуры и давления кислорода в автоклавной камере, а также от присутствия воды в реакционной среде.

С целью выяснения роли воды и механизма ее влияния на стабилизацию и получение чистой фазы CrO_2 нами проведены эксперименты при температуре 400 °С и давлении кислорода 105–115 атм. Продолжительность опытов (τ) — около

© Г. Т. Остапенко, Б. М. Мицюк, Н. В. Гузь, В. А. Куц, 2008

21 ч в зависимости от массового соотношения компонентов реакции CrO_3 и H_2O в области значений от 1,7 до 17,5, что соответствует изменению содержания воды в системе от 5 до 36 %.

Оказалось (табл. 1), что в отсутствие воды оксид шестивалентного хрома CrO_3 в указанных условиях превращается в оксид трехвалентного хрома Cr_2O_3, несмотря на то, что парциальное давление кислорода во всех пяти опытах было почти одинаковым и составляло 105–115 атм. В опыте 2, в котором массовое соотношение CrO_3/H_2O было равно 17,5, что соответствует 5 % H_2O в смеси, в продуктах реакции с помощью рентгенофазового анализа обнаружено присутствие двух фаз — CrO_2 и Cr_2O_3. Однако в опытах, в которых содержание воды колебалось от 15 до 36 %, была получена чистая фаза CrO_2.

Как следует из результатов электронно-микроскопических исследований продуктов реакции (табл. 1), увеличение содержания воды в исходной смеси до 36 % (опыт 5) способствует образованию агрегатов кристаллов CrO_2 намного меньшего размера (2–3 мкм), по сравнению с опытом 3 (7–10 мкм), в котором количество воды составляло 15 %. Кроме того, на соответствующих рентгенограммах также наблюдаются отличия: увеличение межплоскостных расстояний для более обводненного образца, что может быть связано с понижением степени кристалличности CrO_2.

Следовательно, присутствие воды в реакционной среде в гидротермальных опытах при температуре 400 °С — необходимое условие для образования диоксида хрома. В то же время чистая фаза CrO_2 образуется только при достаточно высоких значениях содержания воды (от 15 до 36 %). Однако увеличение количества воды в опыте приводит к образованию более мелких кристаллов CrO_2 с низкой степенью кристалличности. Поэтому для получения чистой хорошо раскристаллизованной фазы CrO_2 необходимо умеренное содержание воды в реакционной среде, которое близко к 15 % и соответствует мольному соотношению компонентов реакции $CrO_3 : H_2O = 1 : 1$ или массовому соотношению $CrO_3/H_2O = 5{,}5$.

Для определения оптимальных условий стабильного образования кристаллов CrO_2 в гидротермальных опытах мы изучили также влияние температуры на про-

Таблица 1. **Влияние воды на характер фазовых превращений оксида хрома CrO_3 при T = 400 °С, давлении кислорода 105–115 атм и τ = 21 ч**

Номер опыта	Соотношение компонентов реакции		Анализ продуктов реакции	
	CrO_3/H_2O	H_2O, %	Рентгенофазовый	Электронная микроскопия
1	—	0	Cr_2O_3	—
2	17,5	5	$CrO_2 + Cr_2O_3$	—
3	5,5	15	CrO_2	Сростки кристаллов размером 7–10 мкм
4	1,8	35	CrO_2	—
5	1,7	36	CrO_2	Агрегаты кристаллов размером 2–3 мкм

Таблица 2. **Влияние температуры на характер фазовых превращений оксида CrO_3 при CrO_3/H_2O = = 5,5 и давлении кислорода 105–115 атм**

Номер опыта	Условия проведения опытов		Анализ продуктов реакции	
	Температура, °С	Продолжительность, ч	Рентгенофазовый	Электронная микроскопия
1	400	21,0	CrO_2	Сростки кристаллов размером 7–10 мкм
2	300	21,0	CrO_2	Агрегаты кристаллов размером 3–5 мкм
3	250	114,0	CrOOH	—
4	230	42,0	Cr_2O_5	—

цессы превращения CrO_3 в диоксид хрома. Опыты проводились при соотношении исходных компонентов реакции CrO_3/H_2O = 5,5 и давлении кислорода 105–115 атм.

Как следует из табл. 2, диоксид хрома успешно синтезируется при одинаковой продолжительности опыта при температуре 300 и 400 °С. Снижение температуры до 250 °С привело к торможению реакции и образованию гидроксида хрома CrOOH, несмотря даже на увеличение продолжительности опыта от 21 до 114 ч (опыт 3). Дальнейшее понижение температуры всего на 20 °С (опыт 4) привело к тому, что реакция фазовых превращений CrO_3 остановилась на промежуточной стадии с образованием оксида пятивалентного хрома Cr_2O_5.

Необходимо отметить, что качество и степень раскристаллизации кристаллов CrO_2, синтезированных при температуре 300 и 400 °С, как следует из результатов электронно-микроскопического исследования, приведенных в табл. 2, различаются. Так, при более высокой температуре 400 °С (опыт 1) кристаллы хорошо раскристаллизовывались и имели размеры в среднем 7–10 мкм, в то время как при температуре 300 °С наблюдаются агрегаты кристаллов размером 3–5 мкм. Вместе с тем, рентгенограммы обоих образцов по положению и относительной интенсивности рефлексов почти одинаковы.

Следовательно, можно считать, что при заданном оптимальном соотношении компонентов реакции CrO_3/H_2O = 5,5 диоксид хрома с одинаковым успехом синтезируется при температуре 400 и 300 °С, хотя степень кристалличности образцов выше при более высокой температуре. Однако снижение температуры опыта до 250–230 °С (всего на 50–70 °С) приводит к остановке реакции на промежуточной стадии с образованием гидроксида CrOOH или оксида Cr_2O_5.

На степень кристалличности и качество кристаллов CrO_2 решающее влияние оказывают не только температура и содержание воды в реакционной смеси, но и продолжительность опытов. Как следует из табл. 3, в широком интервале времени (от 0,5 до 22,5 ч), независимо от продолжительности опыта, синтезируется чистая фаза CrO_2. Однако в кратковременном опыте 1 с продолжительностью всего 0,5 ч образуется слабо раскристаллизованная масса и отдельные кристаллы размером 5–7 мкм. В то же время увеличение продолжительности опыта всего на 1 ч (опыт 2) способствует полной раскристаллизации диоксида с образованием индивиду-

Таблица 3. **Влияние продолжительности гидротермальной обработки на степень раскристаллизации диоксида CrO_2 при T = 400 °С и CrO_3/H_2O = 5,5**

Номер опыта	Условия проведения опытов			Анализ продуктов реакции	
	Продолжительность, ч	Парциальное давление, атм		Рентгенофазовый	Электронная микроскопия
		кислорода	воды		
1	0,5	105	150	CrO_2	Слабо раскристаллизованная масса и отдельные кристаллы размером 5–7 мкм
2	1,5	115	150	CrO_2	Сильно раскристаллизованные индивидуальные кристаллы длиной 7–10, толщиной 2 мкм
3	4,5	110	150	CrO_2	—
4	22,5	110	150	CrO_2	Агрегаты сросшихся и деформированных кристаллов размером 7–10 мкм

альных шестоватых кристаллов длиной 7–10 и толщиной до 2 мкм. Дальнейшее повышение продолжительности опыта до 22,5 ч приводит к образованию агрегатов сросшихся и деформированных кристаллов размером до 7–10 мкм.

Таким образом, степень раскристаллизации и качество кристаллов CrO_2 зависит от продолжительности их гидротермальной обработки, несмотря на все другие выбранные нами стандартные условия, в том числе при почти одинаковом парциальном давлении кислорода, равном 105–115 атм.

Кислород, как уже отмечалось, образуется при нагревании оксида хрома CrO_3 при температуре выше 200 °С вследствие разложения его и понижения при этом валентности хрома. Были поставлены опыты продолжительностью 17 ч для определения влияния парциального давления кислорода на качество кристаллов CrO_2 при температуре 400 °С и соотношении CrO_3/H_2O = 5,5. Необходимо отметить, что, поскольку опыты проводились в присутствии воды, общее давление в автоклаве суммировалось из парциального давления кислорода и парциального давления водяного пара. Давление кислорода в опытах задавалось путем изменения свободного объема в камере автоклава. Парциальное давление паров воды при этом изменялось в меньшей степени и существенно не влияло на характер раскристаллизации CrO_3.

Оказалось, что, независимо от величины парциального давления кислорода в пределах 120–310 атм, во всех случаях была синтезирована чистая фаза CrO_2 (табл. 4). С ростом давления при прочих одинаковых параметрах опытов образуются агрегаты слабо раскристаллизованных деформированных кристаллов CrO_2 размером 2–3 мкм при давлении 310 атм (опыт 4). При давлении 120 атм также образуются агрегаты сросшихся деформированных кристаллов, но с размером кристаллов до 7–10 мкм.

Тот факт, что при высоких значениях парциального давления кислорода наблюдается образование меньших по размеру кристаллов CrO_2, может быть связан с большой скоростью кристаллизации и увеличением за счет этого количества центров кристаллизации. Образование же агрегатов и сростков деформированных кристаллов обусловлено довольно большой продолжительностью экспериментов и перераспределением при этом вещества уже сформировавшихся кристаллов CrO_2.

Выводы. 1. На базе гидротермальных экспериментов, проведенных в разных физико-химических условиях, разработаны оптимальные режимы синтеза, которые позволяют получать однородную фазу чистых кристаллов CrO_2.

2. Установлено, что присутствие воды в реакционной среде при температуре 400 °С служит необходимым условием образования диоксида хрома, однако чистая фаза CrO_2 образуется только при достаточно высоких значениях содержания воды. Оптимальное содержание воды в реакционной среде — ~ 15 %, что соответствует

Таблица 4. **Влияние парциального давления кислорода на характер раскристаллизации оксида CrO_3 в диоксид CrO_2 при T = 400 °С, CrO_3/H_2O = 5,5 и τ = 17 ч**

Номер опыта	Парциальное давление, атм		Анализ продуктов реакции	
	кислорода	воды	Рентгено-фазовый	Электронная микроскопия
1	120	170	CrO_2	Агрегат сросшихся и деформированных кристаллов размером до 7–10 мкм
2	184	220	CrO_2	—
3	214	230	CrO_2	—
4	310	240	CrO_2	Слабо раскристаллизованные кристаллы и их агрегаты размером 2–3 мкм

мольному соотношению компонентов реакции $CrO_3 : H_2O = 1 : 1$ или массовому $CrO_3/H_2O = 5{,}5$.

3. Показано, что при оптимальном соотношении компонентов реакции диоксид хрома с одинаковым успехом синтезируется при температуре 300 и 400 °С. Однако при более высокой температуре получены крупные кристаллы размером до 7–10 мкм. Степень их кристалличности зависит также от продолжительности их обработки в гидротермальных условиях. Лучшее качество кристаллов наблюдается в опыте, проведенном при 400 °С, продолжительностью 1,5 ч.

4. Показано, что при высоких значениях парциального давления кислорода процесс кристаллизации существенно ускоряется, что приводит к увеличению количества центров кристаллизации и массовому образованию мелких кристаллов CrO_2 размером около 2–3 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке УНТЦ (проект № 4137).

1. *Ария С. М., Щукарев С. А., Глушкова В. Б.* Двуокись хрома — получение, свойства, энтальпия образования // Журн. общ. химии. — 1953. — **23**, вып. 8. — С. 1241–1245.
2. *Осмоловский М. Г., Кожина И. И., Иванова Л. Ю., Байдакова О. Л.* Гидротермальное образование диоксида хрома // Журн. прикл. химии. — 2001. — **74**, вып. 1. — С. 3–7.
3. *Chamberland B. L.* Crystal growth of CrO_2 // Mat. Res. Bull. — 1967. — **2**, No 9. — P. 827–835.
4. *Hwang H. Y., Cheong S. W.* Enhanced intergrain tunnelling magnetoresistance in half-metallic CrO_2 films // Science. — 1997. — **278,** No 5343. — P. 1607–1609.
5. *Kamper K. P., Schmitt W., Guntherord G. et al.* CrO_2 — a new half-metallic ferromagnet? // Phys. Rev. Let. — 1987. — **59**. — P. 2788–2791.
6. *Kubota B.* Decomposition of higher oxides of chromium under various pressures of oxygen // J. Amer. Ceram. Soc. — 1961. — **44**, No 5. — P. 41–50.
7. *Leuken H. V., Groot R. A.* Electronic structure of the chromium dioxide (001) surface // Phys. Rev. B. — 1995. — **51**. — P. 7176–7178.
8. *Schwarz K.* CrO_2 predicted as half-metallic ferromagnet // J. Phys. F: Met. Phys. — 1986. — **16.** — P. 211–215.
9. *Swoboda T. J., Arthur P., Cox N. L. et al.* Synthesis and properties of ferromagnetic chromium oxide // J. Appl. Phys. — 1961. — **32**, No 3. — P. 374s–375s.
10. *Wiesendanger R., Guntherodt H. J., Guntherodt G. et al.* Observation of spin-polarized electrons with the scanning tunnelling microscope // Phys. Rev. Let. — 1990. — **65**. — P. 247–250.

Ин-т магнетизма НАН и МПН Украины, Киев Поступила 19.02.2008

РЕЗЮМЕ. Вивчено вплив різних фізико-хімічних чинників на синтез магнітних кристалів діоксиду хрому CrO_2 в гідротермальних умовах. Встановлені оптимальні режими синтезу чистої фази CrO_2 в залежності від температури, парціального тиску кисню, тривалості дослідів і вмісту води в реакційному середовищі. Досліди проводились за температури 230–400 °С, парціального тиску кисню 105–310 атм і вмісту води 5–36 %. Отримано кристали розміром від 2–3 до 7–10 мкм. Показана визначальна роль води в синтезі чистої фази CrO_2.

SUMMARY. Influence of different physico-chemical factors on the synthesis of magnetic crystals of chromium dioxide CrO_2 under hydrothermal conditions is studied. The optimal conditions of synthesis of the pure phase of CrO_2 depending on a temperature, partial pressure of oxygen, duration of experiments and water content in a reaction environment are established. The experiments were carried out at a temperature of 230–400 °C, partial oxygen pressure 105–310 atm and water content 5–36 %. The obtained crystals are from 2–3 to 7–10 mkm in size. The determining role of water in the synthesis of the CrO_2 pure phase is shown.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

УДК (553.611.6 : 678.745.8) : 66. 081

Г. П. Задвернюк, В. М. Кадошніков, Ю. Г. Федоренко, Б. П. Злобенко, Л. В. Спасова

Гідросорбційні властивості бентонітових глин, модифікованих поліакриламідами

Розглянуті гідросорбційні властивості бентонітових глин, модифікованих поліакриламідами (глинополімерних композитів). Показано, що введення в активований бентоніт водорозчинних поліакриламідів підвищує його здатність до поглинання води.

Вирішення проблеми накопичення та утримання вологи у ґрунтах є визначальним для забезпечення рослин вологою, особливо в умовах посухи. Для зменшення негативного впливу нестачі води, крім традиційних агрохімічних методів, використовують речовини (меліоранти), які дозволяють утримувати вологу і поступово віддавати її рослинам за несприятливих умов. Це, у першу чергу, просторово зшиті поліакриламіди (ПАА), проте вони не знайшли широкого застосування.

Здатні утримувати вологу у ґрунті високодисперсні мінерали [6], але їх водонасичені агрегати можуть легко руйнуватися і ущільнюватися, що призводить до зменшення діаметра мікропор, з яких кореневій системі важко добувати вологу для нормального розвитку рослин.

Як перспективний варіант розглядаються глини, модифіковані водорозчинними полімерами — глинополімерні композити (ГПК), агрегати яких здатні накопичувати вологу і мають більш високі показники реологічних властивостей [1], що дозволяє сформувати у ґрунті сприятливі умови для розвитку рослин.

Для підвищення та регулювання гідросорбційних властивостей глин доцільно використовувати водорозчинні ПАА.

Метою роботи було вивчення гідросорбційних властивостей бентонітових глин, модифікованих ПАА.

Матеріали і методи. Для отримання ГПК використовували зразки подрібненої природної бентонітової глини (другий шар) Черкаського родовища бентонітових і палигорськітових глин. За допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН УМ-1 методом порошкового рентгенофазового аналізу було визначено її мінеральний склад, %: лужноземельний монтморилоніт — не менше 85, високодисперсний кварц та кальцит — до 15.

Як водорозчинні полімери ми використали аніонний ПАА марки А63023, катіонний — К83912, неіоногенний — Н70010 виробництва "*HENGFLOK*" (Китай). Деякі властивості цих полімерів наведені у таблиці.

Модифікування глини проводили наступним чином: до суспензії бентоніту додавали розчин карбонату натрію із розрахунку 2 % Na_2CO_3 від вихідної маси бентоніту. Отриману суміш перемішували до утворення однорідної суспензії. Через добу до неї додавали розраховану кількість водного розчину відповідного полімеру і знову перемішували до зменшення флокул і утворення візуально однорідної маси. Модифіковану глину висушували за кімнатної температури до повітряно сухого стану і подрібнювали [8]. У подальшій роботі використовували фракцію ≤ 100 мкм.

© Г. П. Задвернюк, В. М. Кадошніков, Ю. Г. Федоренко, Б. П. Злобенко, Л. В. Спасова, 2008

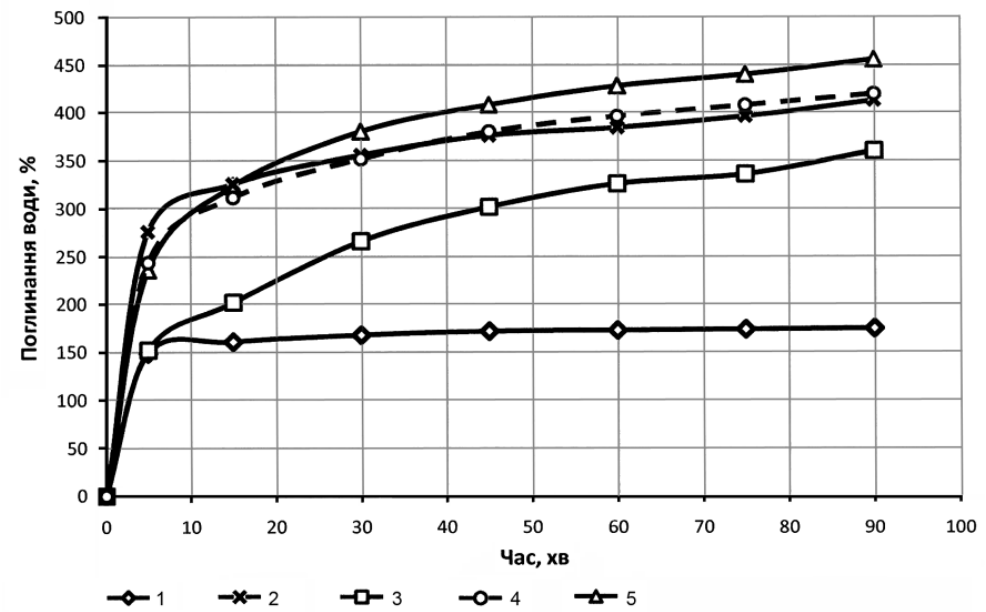


Рис. 1. Поглинання води бентонітами і ГПК: *1* — бентоніт, *2* — бентоніт +0,5 % катіонного ПАА, *3* — бентоніт активований, *4* — бентоніт +0,5 % неіоногенного ПАА, *5* — бентоніт +0,5 % аніонного ПАА

Дослідження процесу поглинання вологи зразками сорбентів проводили за методом "*Enslin*", що застосовують для оцінки водопоглинання бентонітів під час виробництва залізорудних окатишів. Для цього ми застосовували пристрій, який складається з фільтра "Шота", з'єднаного еластичною трубкою з піпеткою ємністю 10 мл і ціною поділок 0,1 мл. Піпетку розташовували на одному рівні з керамічною поверхнею фільтра "Шота". Перед початком вимірювань пристрій заповнювали дистильованою водою. На керамічну поверхню фільтра поміщали фільтрувальний папір відповідного розміру. Після повного поглинання вологи фільтром визначали об'єм води у піпетці — V_1. На поверхню паперового фільтра поміщали наважку сорбенту (0,5 г), висушеного до постійної маси за $T = 105 \pm 1$ °С. Для зменшення випаровування вологи сорбентом верхню частину фільтра "Шота" накривали чашкою Петрі.

Через певний проміжок часу визначали об'єм поглиненої води — V_2. Вологоємність W визначали за формулою:

$$W = \frac{V_1 - V_2}{m},$$

де W — вологоємність, %; V_1 — початковий об'єм води у піпетці, мл; V_2 — об'єм води через певний проміжок часу, мл; m — наважка сорбенту, г.

Здатність сорбентів утримувати воду досліджували наступним способом: наважку зразка поміщали у бюкс, у який додавали дистильовану воду в співвідношенні тверда фаза – рідина 1 : 5. Зразок залишали на 24 год для рівномірного розподілу вологи у ньому. Здатність сорбенту утримувати воду оцінювали за втратою вологи під час висушування зразка за певної температури протягом певного проміжку часу.

Результати та їх обговорення. На рис. 1 показана залежність водопоглинання

Властивості ПАА

Властивості ПАА	Марка ПАА		
	A63023	K83912	H70010
Ступінь гідролізу, %	30	39	—
Молекулярна маса	$23 \cdot 10^6$	$12 \cdot 10^6$	$10 \cdot 10^6$

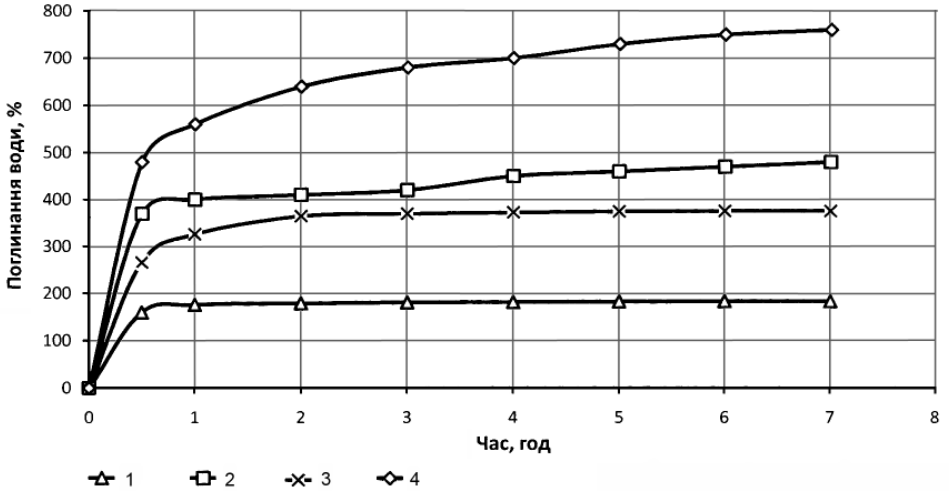


Рис. 2. Поглинання води бентонітами і ГПК з неіоногенним ПАА: *1* — бентоніт, *2* — бентоніт + + 0,5 % неіоногенного ПАА, *3* — бентоніт активований, *4* — бентоніт + 5 % неіоногенного ПАА

сорбенту від часу його контакту з водою. Як видно із наведених даних, основна маса води поглинається сорбентами протягом 15–30 хв від початку досліду. Природний бентоніт (Са-форма) основну частину вологи вбирає менше ніж за 15 хв (особливо різкий підйом на графіку спостерігається за перші 5 хв), а далі йде тільки незначне збільшення водопоглинання. Бентоніт, активований карбонатом натрію, продовжує повільно вбирати воду. Заміна обмінного катіону Ca^{2+} на Na^{+} призводить до значного уповільнення вбирання вологи глиною [4, 9]. Водночас, максимальне водопоглинання Na-активованим бентонітом за час проведення досліду значно більше (350 %), ніж у природного бентоніту (180 %).

Відомо, що у ході адсорбції парів води лужноземельним бентонітом у міжшаровому просторі розташовуються два шари молекул води [2, 7]. Швидке формування двох шарів адсорбованої води у міжшаровому просторі Са-монтморилоніту пов'язано з прагненням до октаедричного розташування молекул води навколо обмінних катіонів. Внаслідок заміни Ca^{2+} на Na^{+} навколо іона натрію формуються октаедри молекул води. Але енергія іонів Na^{+} недостатня для збільшення міжшарового простору кристалітів і формування навколо них об'ємної гідратної оболонки [7]. Оскільки іон Na^{+} однозарядний, зв'язок між сусідніми шарами у кристаліті значно послаблений. Під час контакту глини з водою відбувається процес самодиспергування (пептизації), що суттєво змінює кількісний і якісний склад пор у коагуляційній системі глина — вода. Збільшення кількості мікропор призводить, з одного боку, до значного уповільнення поглинання вологи глиною, а з другого, до збільшення загальної кількості води, яка утримується у системі глина — вода. Ми вважаємо, що основна кількість поглиненої води у Na-активованому бентоніті міститься не у міжшаровому просторі кристалів монтморилоніту, а в інтерміцелярному середовищі, що виникає в процесі диспергування частинок монтморилоніту.

Заміна обмінного катіону Ca^{2+} на Na^{+} суттєво змінює пористість водонасиченої глини за рахунок зміни як кількості, так і розміру макро- і мікропор, що відповідним чином відбивається на водопоглинанні бентоніту після його активації карбонатом натрію.

Досліди показали (рис. 1), що введення ПАА до активованого бентоніту суттєво змінює гідросорбційні властивості глини. Незалежно від виду ПАА, якщо його кількість не перевищує 0,5 %, динаміка поглинання води композитами майже ідентична. Основна маса вологи (75 %) вбирається ГПК протягом перших 30 хв,

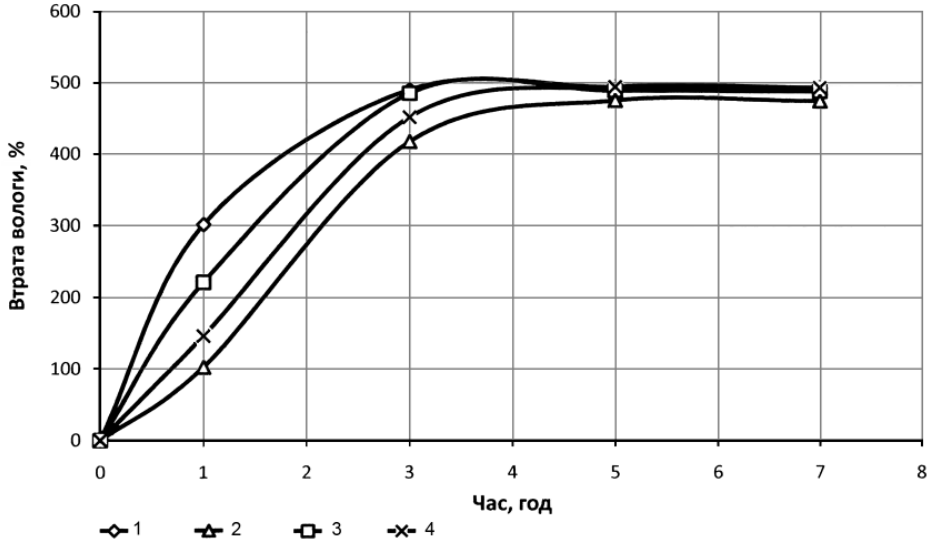


Рис. 3. Втрата води бентонітами і ГПК з неіоногенними ПАА за T =105 °С. *Умовні позначення*, як на рис. 2

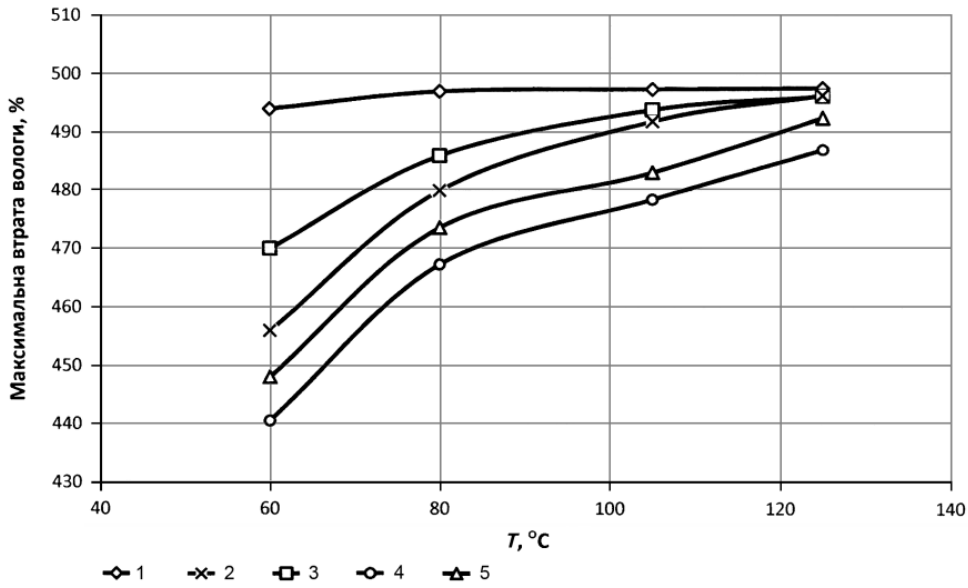


Рис. 4. Залежність максимальної втрати води від температури. *Умовні позначення*, як на рис. 1

а далі поглинання сповільнюється. Високу швидкість поглинання води ГПК на першому етапі гідратації, у порівнянні з Na-активованою глиною, ми пов'язуємо зі збільшенням пористості ГПК внаслідок зміни гідрофільно-гідрофобного балансу зовнішньої поверхні бентонітових частинок. Ймовірно, що адсорбція ПАА глиною дещо уніфікує її зовнішню поверхню, що і впливає на динаміку поглинання води ГПК.

На рис. 2 наведено криві поглинання води бентонітами та ГПК з вмістом в них 0,5 і 5 % неіоногенного ПАА відповідно. З нього видно, що збільшення концентрації ПАА у ГПК до 5 % призводить до зростання вологоємності майже на 50 % у порівнянні з композитом, в якому вміст полімеру складає 0,5 %.

Важливою властивістю ГПК є здатність утримувати вологу під час висушування. Нами вивчено динаміку втрати вологи бентонітами і ГПК за значень температури 60–125 °С. На рис. 3 наведено криві втрати вологи бентонітами і ГПК з вмістом

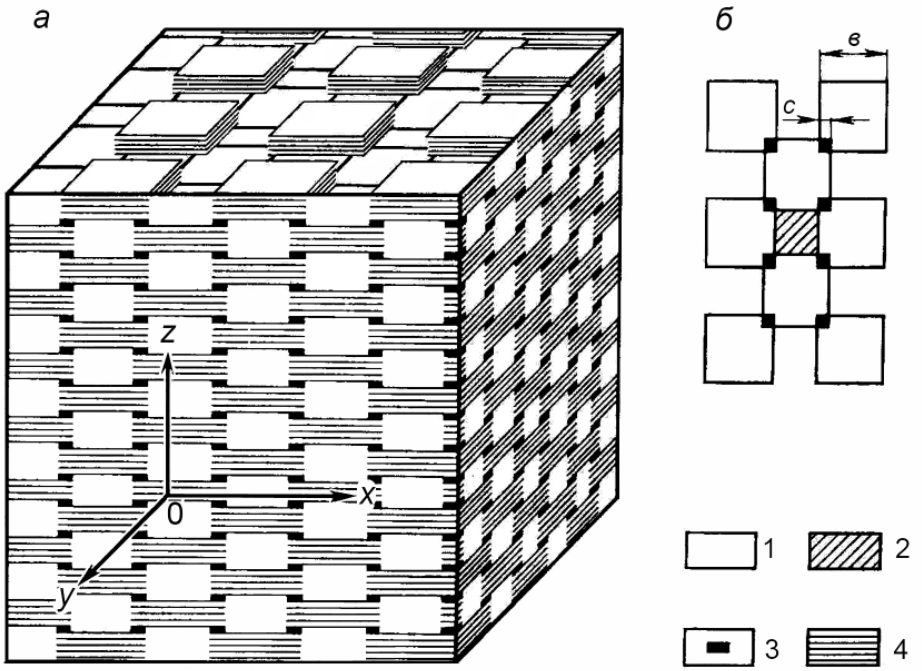


Рис. 5. Фізико-хімічна модель водонасиченої глини [3]: *а* — загальний вигляд моделі, *б* — фрагмент моделі (вигляд зверху, пл. *xoy*); *1* — наскрізні макропори в пл. ∥ *xoy*, *2* — ненаскрізні макропори в пл. ⊥ *xoy*, *3* — мікропора, *4* — мікроагрегати глинистих частинок

неіоногенного ПАА, відповідно, 0,5 і 5 % за T = 105 °С.

Як і очікувалось, природний бентоніт найгірше утримує вологу. Активація його іонами Na^+ сповільнює втрату води під час висушування, що логічно пояснюється наявністю системи мікропор, утворених у процесі пептизації. Введення в активований бентоніт полімеру сповільнює видалення води із ГПК, причому цей процес найбільш активний, якщо вміст ПАА у композиті становить 0,5 %. Підвищення вмісту полімеру до 5 % посилює водовіддачу. Порівнюючи отримані дані з результатами, наведеними на рис. 2, ми припускаємо, що у сорбентах з вмістом ПАА 5 % кількість макропор у ГПК більша, ніж у аналогічних композитах з вмістом полімеру 0,5 %, що і позначається на їхній здатності утримувати вологу.

Вплив ПАА на гідросорбційні властивості ГПК видно з рис. 4, на якому наведено динаміку втрати води у процесі висушування в діапазоні значень температури 60–125 °С. Наведені дані показують, що природа полімеру впливає на здатність ГПК утримувати вологу. Найкращу здатність до утримання води мають ГПК, до складу яких входить неіоногенний ПАА. Отримані дані щодо гідросорбційних властивостей глин можна пояснити за допомогою фізико-хімічної моделі водонасичених глин (рис. 5) [3].

Згідно з міркуванням авторів [3], всю воду, яка знаходиться у водонасиченій глині, можна розділити на дві категорії: воду мікропор, у яких проявляється розклинювальний тиск, і воду макропор. Між цими видами вологи є принципова відмінність. Відповідно до [5], розклинювальний тиск у мікропорах виникає внаслідок того, що хімічний потенціал рідини у міжфазному шарі відрізняється від хімічного потенціалу рідини в об'ємі, тобто:

$$P_{\text{розкл}} = \frac{(\mu_0 - \mu)}{V_m},$$

де $P_{\text{розкл}}$ — розклинювальний тиск, μ_0 — хімічний потенціал рідини у шарі, μ — хімічний потенціал рідини в об'ємі, V_m — молярний об'єм.

Зміна хімічного потенціалу поверхні внаслідок адсорбції на ній водорозчинних

полімерів суттєво змінює $P_{розкл}$. Додавання ПАА до глини змінює гідрофільно-гідрофобний баланс поверхні і призводить до перерозподілу мікро- і макропор у системі. Останнє твердження вимагає додаткових досліджень.

Таким чином, гідросорбційні властивості глин можна регулювати шляхом введення у них модифікаторів з певними фізико-хімічними властивостями, які змінюють як кількісний, так і якісний склад пор у коагуляційній системі глина — вода.

Висновки. Введення у бентоніт водорозчинних ПАА змінює його гідросорбційні властивості. За вмісту полімеру до 0,5 % природа ПАА майже не впливає на динаміку поглинання вологи, проте наявність полімеру у глині, навіть у незначній кількості, суттєво збільшує її вологоємність. Підвищення вмісту полімеру до 5 % підсилює водопоглинання і одночасно зменшує утримання вологи у композиті. Показано, що зміною виду і кількості модифікатора можна регулювати гідросорбційні властивості глин.

1. *Задвернюк Г. П., Федоренко Ю. Г., Злобенко Б. П., Коромисліченко Т. І.* Глинополімерні композити як нові компоненти бар'єрних матеріалів // Зб. наук. статей III міжнар. конф. "Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення " (10–14 верес., Харків – Алушта). — 2007. — Т. 1. — С. 212–216.
2. *Кульчицкий Л. И.* Природа гидратации глинистых минералов и гидрофильность глинистых пород // Связанная вода в дисперсных системах. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1972. — Вып. 2. — С. 114–140.
3. *Кульчицкий Л. И., Усьяров О. Г.* Физико-химические основы формирования свойств глинистых пород. — М.: Недра, 1981. — 178 с.
4. *Манучаров А. С., Черноморченко Н. И., Карпачевский Л. О., Зубкова Т. А.* Влияние обменных катионов на гидросорбционные свойства минералов // Почвоведение. — 2004. — № 9. — С. 1126–1133.
5. *Нерпин С. В., Чудновский А. Ф.* Физика почвы. — М.: Наука, 1967. — 588 с.
6. *Роде А. А.* Основы учения о почвенной влаге. — Л.; М.: Гидрометеоиздат, 1965. — 664 с.
7. *Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д.* Адсорбция на глинистых минералах. — Киев: Наук. думка, 1975. — 352 с.
8. *Федоренко Ю. Г., Задвернюк Г. П., Злобенко Б. П., Коромысличенко Т. И.* Сорбция ^{137}Cs глинополимерными композитами, созданными на основе бентонита и анионных полиакриламидов // Зб. наук. пр. ІГНС НАН та МНС України. — 2007. — № 14. — С. 115–125.
9. *Харитонова Г. В., Манучаров А. С., Черноморченко Н. И., Земленухин В. Н.* Влияние обменных катионов Na^+, Mg^{2+} на поверхностные свойства глинистых минералов // Почвоведение. — 2002. — № 1. — С. 87–92.

Ін-т геохімії навколиш. середовища
НАН та МНС України, Київ

Надійшла 13.03.2008

РЕЗЮМЕ. Рассмотрены гидросорбционные свойства бентонитовых глин, модифицированных полиакриламидами (глинополимерных композитов). Показано, что введение в активированный бентонит водорастворимых полиакриламидов увеличивает его водопоглотительную способность.

SUMMARY. Water-sorption properties of polyacrylamide-modified benthonites (clay-polymer composites) are considered in the paper. It is shown that addition of water-soluble polyacrylamides to activated benthonite increases its water-sorption capacity.

МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ
MINERALOGICAL JOURNAL
(UKRAINE)

ЗАРИЦКИЙ ПЕТР ВАСИЛЬЕВИЧ
(к 80-летию со дня рождения)

27 января 2008 г. исполнилось 80 лет со дня рождения и 60 лет научно-педагогической и общественной деятельности Петра Васильевича Зарицкого — известного ученого-литолога, доктора геолого-минералогических наук, заслуженного профессора Харьковского национального университета им. В. П. Каразина.

П. В. Зарицкий родился в с. Губаровка Харьковской обл. В 1947 г. окончил Богодуховскую среднюю школу с золотой медалью, а в 1952 г. — геологический факультет Харьковского государственного университета с отличием и получил назначение на должность начальника группы съемки треста "Артемгеология" в Донбассе, но был приглашен в аспирантуру на кафедру минералогии Харьковского университета.

После защиты кандидатской диссертации (1956) (оставлен на работу в Харьковском университете и по совместительству в Харьковском горном институте) и успешного завершения докторантуры П. В. Зарицкий досрочно (1966) защитил докторскую диссертацию на тему "Минералогия и геохимия диагенеза угленосных отложений Донецкого бассейна", которая опубликована в виде одноименной двухтомной монографии (1970, 1971).

Петр Васильевич известен в Украине и далеко за ее пределами своими весомыми достижениями в области минералогии, геохимии и литологии угленосных отложений Донецкого, Днепровского, Силезского и Остравско-Карвинского угольных бассейнов и разработкой методов литолого-стратиграфического расчленения и корреляции угленосных толщ.

С 1950-х гг. он развивает новое литолого-геохимическое направление исследования осадочных пород и связанных с ними полезных ископаемых, основанное на изучении аутигенной составляющей осадков и осадочных пород-конкреций и конкреционных комплексов. Возглавляемая П. В. Зарицким кафедра уже в те годы стала признанным центром изучения конкреций, разработки, совершенствования и внедрения методики конкреционного анализа в практику научных и прикладных исследований не только у нас, но и за рубежом, родоначальницей научной школы по изучению конкреций. Итогом этих исследований явилось создание нового учения о конкрециях — *конкрециологии*.

По инициативе П. В. Зарицкого и под его председательством проведены пять Всесоюзных научных конференций по проблеме "Конкреции и конкреционный анализ" (Ленинград, 1970; Харьков, 1973; Ленинград, 1976; Тюмень, 1983; Ленинград, 1986). Опубликованные материалы этих конференций вместе с монографиями П. В. Зарицкого (1959, 1970, 1971, 1985, 1990, 1991) стали первыми в мировой науке обобщениями по этой проблематике.

П. В. Зарицкий одним их первых в Украине осознал и отразил в своих работах значение литологии как быстро развивающейся отрасли геологической науки, изучающей вещественный состав и условия образования осадочных пород, происхождение и закономерности размещения связанных с ними месторождений полезных ископаемых. В этом деле важную роль сыграла возглавляемая им почти 40 лет кафедра минералогии, петрографии и полезных ископаемых Харьковского университета, которую Петр Васильевич обогатил двумя авторскими курсами "Геохимия литогенеза и основы конкреционного анализа" и "Геохимия окружающей среды".

П. В. Зарицкий первым в бывшем Союзе начал изучать уникальные межугольные минеральные прослои — тонштейны Донбасса и Силезских бассейнов Польши с целью установления не только их химико-минерального состава и происхождения, но и использования для стратигра-

фического расчленения и корреляции угленосных отложений.

Важным событием в истории возглавляемой П. В. Зарицким кафедры стал отмечавшийся в 1987 г. ее 150-летний юбилей, к которому была приурочена выездная сессия научного совета Украинского минералогического общества (УМО) АН УССР на темы "История минералогических исследований на Украине", "История минералогии как науки" и организована научная конференция "150-летие минералогии в Харьковском университете" (24–26 нояб. 1987 г.), материалы которых были опубликованы (Киев, 1991).

Третья тема научных интересов ученого (тоже впервые в стране) — изучение руководящих кристаллических пород в угольных пластах Донбасса (им была собрана самая большая в мире их коллекция — более 200 экз.).

Признанием высокой научной квалификации, принципиальности и научной честности П. В. Зарицкого явилось назначение его экспертом Высшей аттестационной комиссии (ВАК) СССР (1968–1980 гг., четыре каденции подряд — небывалый случай в истории ВАКа, а это рецензирование более 60 докторских и более 600 кандидатских диссертаций по минералогии, геохимии, литологии, полезным ископаемым) и ВАК Украины (1993–1999 гг., два срока подряд; прорецензировано 8 докторских и более 30 кандидатских диссертаций).

В период подготовки к празднованию 225-летия со дня рождения В. Н. Каразина, основателя Харьковского университета, комиссию по увековечению его памяти на его родине (с. Кручик Богодуховского р-на Харьковской обл.) возглавил П. В. Зарицкий. Был заказан в Киеве скульптурный портрет-бюст В. П. Каразина, установленный в с. Кручик возле школы, носящей его имя.

28 января 2005 г. в день 200-летнего юбилея Харьковского национального университета им. В. Н. Каразина на торжественном собрании Ассамблеи ученых советов университета ректор проф. В. С. Бакиров предоставил слово Председателю Совета старейшин профессоров, преподавателей и научных работников университета доктору геол.-минерал. наук, заслуженному профессору ХНУ, заслуженному деятелю науки и техники Украины, академику Академии наук высшей школы Украины Петру Васильевичу Зарицкому для зачтения Обращения к потомкам, профессорам, преподавателям, научным работникам, студентам Харьковского национального университета им. В. Н. Каразина, которые будут праздновать 250-летний юбилей университета.

П. В. Зарицкий — автор более 660 научных работ, в том числе 12 монографий, 17 учебных пособий. Выступал на более чем 300 отечественных и более 100 Международных конгрессах, научных конференциях, симпозиумах (Польша, Чехословакия, Югославия, ФРГ, ГДР, Италия, Великобритания, Франция, Испания, США, Китай, Канада). Его научные достижения были отмечены правительственными наградами, Почетными грамотами Минобразования СССР, Минобразования УССР, Минобразования и науки Украины, Облгосадминистрации, ХНУ им. В. Н. Каразина.

Участник Великой Отечественной войны *.

Научная и производственная общественность, друзья и коллеги, ученики, редколлегия и редакция "Мінералогічного журналу" сердечно поздравляют Петра Васильевича с юбилеем и желают ему крепкого здоровья, счастливого долголетия, новых творческих успехов.

В. И. Павлишин, А. А. Клевцов

*Петр Васильевич Зарицкий (к 80-летию со дня рождения): Биобиблиогр. указ. / Сост. С. Р. Марченко; Науч. ред. В. В. Андреев. — Харьков: ХНУ, 2008. — 120 с.

Пам'яті ІВАНА КОРНІЙОВИЧА ЛАТИША

20 березня 2008 р. на 95-му році пішов із життя один із відомих вчених в області геології, мінералогії та геохімії благородних металів Іван Корнійович Латиш. Більше 70 років свого життя він працював в геології.

І. К. Латиш народився на Черніговщині в сім'ї аптекаря. Після закінчення школи в 1929 р. по вербуванню виїхав на будівництво Магнітогорська, де працював чорноробом на будівництві залізниці, потім слюсарем-монтажником на коксохімічному заводі. В 1930 р. поступив у коксохімічну школу, по закінченні якої працював апаратником-коксохіміком на коксохімічному заводі в Магнітогорську.

В 1932 р. І. К. Латиш закінчив у Москві курси теплотехніків по контрольно-вимірювальних приладах теплосилового господарства. У вересні 1932 р. поступив у Свердловський (Уральський) державний університет на геологічний факультет і закінчив його в 1937 р. за фахом "геохімік", після чого Наркоматом освіти був направлений на роботу в трест "Міасзолото" (Челябінська обл.).

Науково-виробнича діяльність Івана Корнійовича розпочалася ще в студентські роки. Він працював препаратором, а потім лаборантом на кафедрі мінералогії Свердловського університету, яку очолював професор К. К. Матвєєв (керівник Уральської школи мінералогів). У літній період брав участь в розвідці Мєдвєдєвського родовища бариту поблизу р. Златоуст (Південний Урал), а також працював в Уральському інституті прикладної мінералогії. Займався геологічною зйомкою Палкінських мінеральних копалень (поблизу Свердловська). Тоді ж І. К. Латиш вивчив і описав гранат, гесоніт, а також епідот, про що було надруковано в працях Свердловського університету.

Будучи студентом 4-го курсу університету (1935 р.) в перебігу трьох місяців працював колектором у академіка О. Є. Ферсмана і приймав участь в експедиції по вивченню мінералів Ільменського мінералогічного заповідника (Південний Урал). Тут же Іван Корнійович отримав безцінні знання від О. Є. Ферсмана, як спостерігати і описувати мінерали в природі. У Свердловському університеті в 1934 р. він прослухав 11 лекцій по геохімії, які були прочитані світовими корифеями геологічної науки академіками О. Є. Ферсманом і В. І. Вернадським. Іван Корнійович брав активну участь в експедиції по збору колекцій мінералів Уралу для мінералогічного музею Свердловського гірничого інституту до XVII Міжнародного геологічного конгресу (Москва, 1937).

З 1949 по 1961 р. І. К. Латиш працював в Уральській філії Академії наук СРСР (Свердловськ). Після закінчення очної аспірантури у 1954 р. в ІГЕМі (Москва) успішно захистив кандидатську дисертацію за темою "Минеральный состав и условия локализации титаномагнетитовых руд Висимского месторождения на Среднем Урале". Надалі І. К. Латиш займався вивченням магматичних родовищ титаномагнетиту і платини Уралу. Вивчаючи титаномагнетитові родовища Уралу, їх мінеральний склад, вчений першим встановив новий тип промислового зруденіння — золото-платино-паладієвий в ортопіроксенітах Вісімського родовища. Результати цих досліджень були опубліковані в монографії "Минеральный состав и условия локализации титаномагнетитовых руд Висимского месторождения на Среднем Урале" (1960).

У 1961 р. І. К. Латишу було присвоєне звання старшого наукового співробітника за фахом "геологія рудних родовищ". Протягом п'яти років він працював вченим секретарем гірничо-геологічного інституту Уральської філії Академії наук СРСР і три роки — головним вченим

секретарем Президії Уральської філії Академії наук СРСР, тричі обирався головою Уральського мінералогічного товариства.

Важливий період наукової діяльності І. К. Латиша пов'язаний з Національною академією наук України. У 1961 р. по конкурсу він був прийнятий на посаду старшого наукового співробітника в Інститут геологічних наук АН УРСР, а з 1969 р. працював в Інституті геохімії та фізики мінералів (з 1993 р. — Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення). Вчений організував лабораторію пробірного аналізу, першу в Україні, і завідував нею більше 20 років. Ефективна робота лабораторії під його керівництвом сприяла виявленню золоторудних рудопроявів та родовищ в Україні.

І. К. Латиш опублікував роботу "К методике опробования на золото докембрийских конгломератов Украины" (1981), що широко використовується у виробничих організаціях України. Великим внеском в проблему вивчення золотоносності України стала його монографія "Атлас морфологии, структур и ассоциаций самородного золота Украины" (1984), яка вважається фундаментальною роботою і для багатьох геологів служить настільною книгою. В цій монографії І. К. Латиш підкреслив особливу роль кремнезему в акумуляції золота, припустив спільність міграції та накопичення золота і кремнезему під час розвитку гідротермальної діяльності. Ним встановлена закономірність, що у процесі переходу від давнього, глибинного і середньоглибинного зруденіння до більш молодого, малоглибинного зменшується пробність золота, а форма виділень його стає все більш складною. І. К. Латиш виявив наступні типоморфні особливості золота — пробність, кристаломорфологічні та структурні характеристики, парагенетичні супутники, кількість і якість елементів-домішок.

Монографія "Серебро в природе (геохимия и минералогия)" (1997) — це наукова робота, в якій освітлюється геохімія і мінералогія срібла. В ній розглянута еволюція міграції срібла в земній корі та його накопичення як в ендогенних, так і в гіпергенних процесах породоутворення. Особливе місце надається типоморфізму срібла і срібловмісних мінеральних асоціацій, що дозволяє прогнозувати перспективні сріблоносні площі в Україні і дати їм попередню пошуково-оціночу характеристику.

І. К. Латиш є автором підручника "Рудные минералы и их диагностика" (2003), в якому наведено характеристику 213 мінералів, що широко поширені в природі і мають важливе промислове значення. Книга рекомендована Міністерством освіти і науки України як навчальний посібник для студентів геологічних спеціальностей вищих учбових закладів.

І. К. Латиш був великим популяризатором геологічної науки. Він у співавторстві з І. А. Падалком видав книгу "Перлини України" (2003). Автор поставив перед собою актуальне і благородне завдання — довести до широкого кола читачів у науково-популярному викладі особливості сучасного стану природних багатств України (земель, надр, води і повітря, рослинності та тваринного світу). Вчений акцентує увагу на морально-етичних аспектах виховання і орієнтації людей в питаннях взаємовідношення з довкіллям з метою допомогти читачам зорієнтуватися в складності екологічної ситуації в Україні і вибрати активну природоохоронну позицію. Пізніше вийшла в світ чергова монографія "Коштовне та декоративне каміння України" (співавтор І. А. Падалка, 2003). У ній висловлена об'ємна інформація про природні самоцвіти України. Вміло використані історичні відомості і легенди як в описі мінералів, так і різноманітних гірських порід. Розповідається про великі досягнення українських геологів за минулі 50 років у відкритті багатьох родовищ дорогоцінних і декоративних мінералів і гірських порід. Даються рекомендації про можливу розробку цілого ряду родовищ з метою використання їх в ювелірній справі і народному господарстві. Книга добре ілюстрована і може бути настільною для широкого кола фахівців та любителів природи.

Наукові монографії Івана Корнійовича Латиша по благородних металах є прикладом високої наукової культури. Актуальність проблем, ретельність, точність, використання різноманітних дослідницьких прийомів і методів, повний облік попередніх робіт, обережність у висновках — ось головні риси його наукової творчості. Вчений удостоєний звання лауреата Державної стипендії України. За наукові досягнення був нагороджений медаллю ім. В. І. Лучицького, а також ювілейною медаллю "80 років геологічної служби в Україні". І. К. Латиш — ветеран Великої Вітчизняної війни, мав більше 20 урядових нагород.

Іван Корнійович був людиною надзвичайно культурною та інтелігентною, вимогливою як до себе, так і до всіх, хто з ним працював. Пам'ять про нього завжди залишиться в наших серцях.

К. Ю. Єсипчук, В. О. Сьомка

Артеменко Геннадій Володимирович — д-р геол. наук, зав. від. ІГМР ім. М. П. Семененка НАН України, Київ
Богданова Светлана Вениаминовна — д-р геол.-минерал. наук, проф. Лунд. ун-т, Лунд (Швеция)
Бондаренко Ігор Миколайович — н. с. ІГМР ім. М. П. Семененка НАН України, Київ
Гузь Наталія Володимирівна — асп. ІМаг НАН та МОН України, Київ
Ємець Олександр Вікторович — канд. геол. наук, с. н. с. ІГМР ім. М. П. Семененка НАН України, Київ
Єсипчук Костянтин Юхимович — д-р геол.-мінерал. наук, пров. н. с. ІГМР ім. М. П. Семененка НАН України, заст. дир. Держ. підприємство "Земля" при ІГМР ім. М. П. Семененка НАН України, Київ
Задвернюк Галина Петрівна — м. н. с. ІГНС НАН та МНС України, Київ
Злобенко Борис Петрович — н. с. ІГНС НАН та МНС України, Київ
Кадошніков Вадим Михайлович — н. с. ІГНС НАН та МНС України, Київ
Клевцов Олександр Олександрович — канд. геол.-мінерал. наук, доц. Харків. нац. ун-т ім. В. М. Каразіна, Харків
Куц Віктор Олексійович — н. с. ІМаг НАН та МОН України, Київ
Cuney Michel — dr., prof., research director. CNRS, Nancy University, France
Лютоев Владимир Павлович — канд. геол.-минерал. наук, вед. н. с. Ин-т геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
Мартинюк Анатолій Васильович — інж.-геолог. КГЗП, Кривий Ріг
Митрохін Олександр Валерійович — канд. геол. наук, доц. Київ. нац. ун-т ім. Тараса Шевченка, Київ
Мицюк Борис Матвійович — канд. хім. наук, с. н. с. ІМаг НАН та МОН України, Київ
Остапенко Георгій Тихонович — д-р геол.-мінерал. наук, проф. ІМаг НАН та МОН України, Київ
Павлишин Володимир Іванович — д-р геол.-мінерал. наук, проф. Київ. нац. ун-т ім. Тараса Шевченка, Київ
Петриченко Катерина Володимирівна — асп. ІГМР ім. М. П. Семененка НАН України, Київ
Самборська Ірина Анатоліївна — н. с. ІГМР ім. М. П. Семененка НАН України, Київ
Силаев Валерий Иванович — д-р геол.-минерал. наук, вед. н. с. Ин-т геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
Sinelu Sandrine — PhD student. Nancy University, France
Спасова Людмила Володимирівна — н. с. ІГНС НАН та МНС України, Київ
Сьомка Володимир Олексійович — канд. геол.-мінерал. наук, в. о. зав. від. ІГМР ім. М. П. Семененка НАН України, Київ
Федоренко Юрій Григорович — н. с. ІГНС НАН та МНС України, Київ
Шумлянський Леонід Владиславович — канд. геол. наук, с. н. с. ІГМР ім. М. П. Семененка НАН України, Київ
Щербак Микола Петрович — д-р геол.-мінерал. наук, акад. НАН України, проф., радник при дирекції. ІГМР ім. М. П. Семененка НАН України, Київ

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України оголошує прийом: до докторантури та аспірантури з відривом та без відриву від виробництва на 2008 р.
за спеціальностями:

до докторантури

Прийом заяв до 1 серпня 2008 р.

до аспірантури

04.00.02 — геохімія;
04.00.08 — петрологія;
04.00.20 — мінералогія, кристалографія.

Вступники до аспірантури подають до 10 вересня 2008 р. на ім'я директора Інституту такі документи:

1. Заява.
2. Особовий листок з обліку кадрів.
3. Список опублікованих наукових праць і винаходів. Аспіранти, які не мають опублікованих наукових праць і винаходів, подають наукові доповіді (реферати) з обраної ними спеціальності.
4. Медична довідка про стан здоров'я за формою № 286-у.
5. Копія диплома про закінчення вищого навчального закладу із зазначенням одержаної кваліфікації спеціаліста або магістра (особи, які здобули відповідну освіту за кордоном, — копію нострифікованого диплома).
6. Посвідчення про складання кандидатських іспитів (за їхньої наявності).

Паспорт та диплом про вищу освіту подаються вступником особисто.

Адреса Інституту:
03680, Київ-142, пр-т Палладіна, 34, т. 424-04-60

На першій стор. обкладинки:
Мінеральне розмаїття цеолітової товщі
Сокирнянського родовища в Закарпатті.
Збільшено в тисячу разів.

Фото Д. П. Дьоменка