

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.40.04.036>

УДК 549.548.321

**В.М. Квасниця<sup>1</sup>, Є.В. Науменко<sup>2</sup>,  
І.В. Квасниця<sup>3</sup>, О.Є. Гречановська<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення  
ім. М.П. Семененка НАН України  
03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34  
E-mail: vmkvas@hotmail.com

<sup>2</sup> Національний науково-природничий музей НАН України  
01601, м. Київ, Україна, вул. Б. Хмельницького, 15

<sup>3</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
Навчально-науковий інститут "Інститут геології"  
03022, м. Київ, Україна, вул. Васильківська, 90

## КРИСТАЛИ ВЮРТЦИТУ-СФАЛЕРИТУ ІЗ МУЖІЇВСЬКОГО ЗОЛОТО-ПОЛІМЕТАЛІЧНОГО РОДОВИЩА В ЗАКАРПАТТІ

Вивчено кристали вюртциту-сфалериту із Мужіївського золото-поліметалічного родовища в Закарпатті з використанням методів гоніометрії, растрової електронної мікроскопії, рентгеноспектрального, рентгенофлуоресцентного і рентгенометричного аналізів. Кристали вюртциту-сфалериту знайдені в малопотужній жилі на 130 верхньому горизонті родовища, восьме рудне тіло. Жила складена галенітом, сфалеритом і вюртцитом-сфалеритом, угору за розрізом — кальцитом, арагонітом і баритом. Прошарок галеніту і сфалериту в 2—3 см є субстратом для масивних агрегатів із променистих субпаралельних кристалів вюртциту-сфалериту потужністю до 2 см. В порожнинах агрегатів трапляються ідіоморфні кристали вюртциту-сфалериту розмірами до декількох міліметрів за видовженням, зрідка до 5—7 мм. Стовпчасті кристали мінералу поєднують форми росту вюртциту і сфалериту. На них наростають мікророзмірні кристали халькопіриту і піриту. Середній хімічний склад вюртциту-сфалериту, мас. %: Zn — 59,65, Fe — 6,18, Cd — 0,30, Mn — 0,26 і S — 33,29. Рентгенівські дослідження кристалів показали наявність рефлексів сфалериту і вюртциту. Вюртцит ідентифіковано як гексагональний політип 10H, інтенсивність його рентгенівських рефлексів невисока. Кристали вюртциту-сфалериту за габітусом гексагонально пірамідальні і гексагонально призматичні з добре вираженою горизонтальною штриховкою. За даними гоніометричних замірів прості форми піраміди — це комбінація  $\{10\bar{1}2\} + \{20\bar{2}5\} + \{10\bar{1}3\}$ . Головки більшості кристалів мають типові сфалеритове огранення — комбінація додатного тетраедра і куба. На призматичних кристалах ці форми утворюють скіпетри. Головна вісь гексагональних піраміди і призми збігається з однією із потрійних осей сфалеритового огранення на головці кристала:  $L_6$  вюртциту паралельна  $L_3$  сфалериту і, відповідно, (0001) вюртциту паралельна (111) сфалериту. Ймовірно, такі кристали є полісинтетичними двійниками вказаних фаз ZnS по (111). Швидка кристалізація з пересичених розчинів із незначним надлишком сірки за відносно низької температури є можливою причиною росту таких пірамідальних і призматичних кристалів ZnS.

*Ключові слова:* вюртцит-сфалерит, пірамідальні кристали, політип 10H, Мужіївське золото-поліметалічне родовище, Закарпаття.

**Вступ.** Вюртцит є мало поширеним мінералом в Україні. Він описаний переважно в поліметалічних рудах Українських Карпат (Берегівське, Беганське і Рахівське родовища, рудопрояви Баня і Обніж) і Донбасу (родовища і рудопрояви Нагольного кряжу) [1, 3—6]. Найчастіше

вюртцит представлений променистими і колорфними агрегатами, дрібними зернами неправильної форми і недосконалими кристалами серед сульфідної, карбонатної, баритової та кварцової мінералізації. Проте у багатьох випадках знахідки вюртциту ставляться під сумнів, оскільки відсутня їх точна діагностика за результатами кристалографічних і рентгенометричних досліджень. Найкраще вивчено вюрт-

© В.М. КВАСНИЦЯ, Є.В. НАУМЕНКО,  
І.В. КВАСНИЦЯ, О.Є. ГРЕЧАНОВСЬКА, 2018

цит Українських Карпат, визначені його політипи і мінеральні асоціації та умови утворення. Дані про кристаломорфологію вюртциту з усіх відомих його рудопроявів в Україні відсутні. Також не в'яяснено морфологічні і структурні відношення між вюртцитом і сфалеритом у випадку багатофазового складу зразків ZnS.

Нижче ми наводимо результати досліджень недавньої знахідки кристалів вюртциту-сфалериту в Закарпатті, на Мужіївському золото-поліметалічному родовищі, і вперше надаємо його кристаломорфологічну характеристику.

**Зразки і методи дослідження.** Кристали вюртциту-сфалериту відібрано із малопотужної поліметалічної жили у штольні на 130 верхньому горизонті Мужіївського золото-поліметалічного родовища (рудне тіло 8). Жила має зональну будову і складена знизу сфалеритом і галенітом (потужність прошарку 2—3 см), угорі — вюртцитом-сфалеритом (потужність прошарку до 2 см) і змінюється угору за розрізом — кальцитом і арагонітом (потужність до 6 см), ще вище — баритом. Вюртцит-сфалерит утворює масивні субпаралельні променисті агрегати, перпендикулярні до прошарку кристалів галеніту і сфалериту. Індивіди агрегатів видовжені, у порожнинах простежується їх неповногранне переважно пірамідальне огранення з чіткою горизонтальною штриховкою. Колір уламків вюртциту-сфалериту коричнево-чорний. Досконалі повногранні стовпчасті кристали вюртциту-сфалериту трапляються в порожнинах агрегатів, їх розмір не перевищує декількох міліметрів за видовженням, зрідка до 5—7 мм.

Вюртцит-сфалерит вивчено з застосуванням методів гоніометрії, растрової електронної мікроскопії, рентгеноспектрального, рентгенофлуоресцентного і рентгенометричного аналізу. Кристали вюртциту-сфалериту заміряні на двокружному гоніометрі ГД-1, їх морфологія і хімічний склад вивчені на растровому електронному мікроскопі *JSM-6700F* (*JEOL*, Японія), обладнаному енергодисперсійною системою для рентгеноспектрального мікроаналізу *JED-2300* (*JEOL*, Японія). Отримання РЕМ-зображень виконано за прискорювальної напруги 20 кВ, струму зонда  $6 \cdot 10^{-10}$  А та діаметра зонда 1—2 мкм. Визначення хімічного складу вюртциту-сфалериту також виконано на рентгенівському мікроаналізаторі *JXA-733* (*JEOL*, Японія) (аналітик С.І. Курило) за прискорювальної напруги 20 кВ, струму зонда

$2 \cdot 10^{-8}$  А та діаметра зонда 1—3 мкм. Для дослідження хімічного складу мінералу використано різні стандарти (мінерали, чисті метали і синтетичні сполуки). Внесення поправок у результати вимірів та розрахунок концентрацій елементів здійснено за методом *ZAF*-корекції. Рентгенофлуоресцентний аналіз складу мінералу виконано на приладі *Thermo Scientific™ WDXRF ARL Optim'X* (аналітик Т.Г. Калініченко). Рентгенодифракційний аналіз вюртциту-сфалериту виконано на автоматичному дифрактометрі ДРОН-3М, на мідному випромінюванні ( $\text{CuK}\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$ ), з кроком сканування 0,05 град/с. Сканування зразків проводилось в інтервалі кутів 10—75° 2 $\theta$ . Для діагностики вюртциту використано структурні характеристики його гексагональних і ромбоедричних політипів 2H, 4H, 6H, 8H, 10H, 3R і 15R із публікацій [2, 7—9], а також дані із рентгенівської картотеки (*International Centre for Diffraction Data*). Всі дослідження здійснено в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України.

**Хімічний і фазовий склад кристалів.** Результати рентгеноспектрального мікроаналізу вюртциту-сфалериту такі (середні значення із трьох аналізів): Zn — 59,65, Fe — 6,18, Cd — 0,30, Mn — 0,26 і S — 33,29 мас. %; Zn — 43,99, Fe — 5,33, Cd — 0,13, Mn — 0,23 і S — 50,02 атом. %. Відношення атомних кількостей суми металів до сірки (метали : сірка — 0,9985 : 1,0034) становить 0,9951, що вказує на несуттєвий дефіцит металу. Формула  $(\text{Zn}_{0,88}\text{Fe}_{0,10}\text{Cd}_{0,01}\text{Mn}_{0,01})\text{S}$  відображає середній склад мінералу. За даними рентгеноспектрального і рентгенофлуоресцентного аналізу в мінералі у дуже малій кількості (до 0,05 %) визначено Cu, Al і Si. Мідь виявлено у приповерхневих частинах кристалів, її вміст мінливий.

У таблиці і на рис. 1 наведені результати рентгенодифракційного аналізу кристалів вюртциту-сфалериту із Мужіївського родовища, які вказують на наявність у ньому двох фаз: сфалериту і гексагонального політипу вюртциту 10H. Віднесення до цього політипу зроблено на підставі порівняння отриманих даних з близькими рентгенівськими характеристиками політипів 8H і 10H. Інтенсивність рентгенівських рефлексів вюртциту невисока.

**Морфологія кристалів.** За обрисом і габітусом серед дрібних стовпчастих кристалів вюртциту-сфалериту можна виділити декілька морфологічних типів: а) пірамідальні криста-

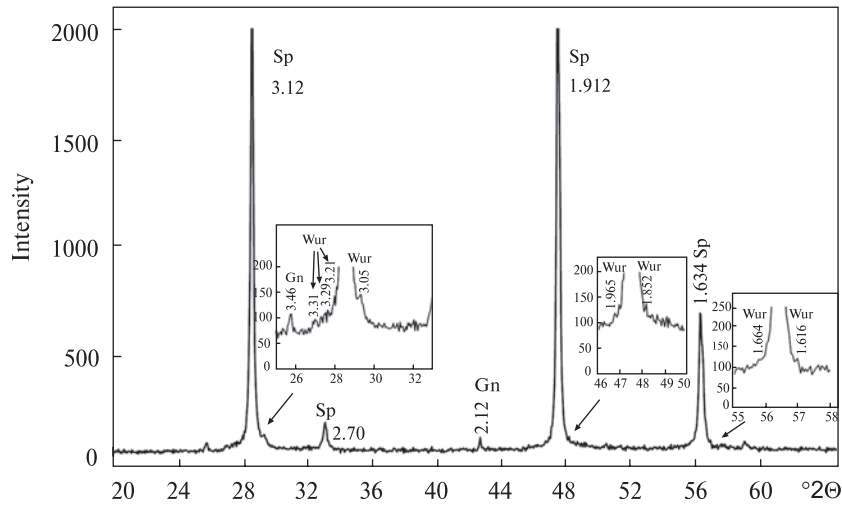


Рис. 1. Дифрактограма пірамідального кристала вюрцититу-сфалериту із Мужіївського родовища. Умовні позначення: Sp — сфалерит, Wur — вюрцитит, Gn — галеніт

Fig. 1. Diffractogram of the pyramidal crystal of wurtzite-sphalerite from the Muzhiivo deposit. Symbols: Sp — sphalerite, Wur — wurtzite, Gn — galena

**Результати рентгенодифракційного аналізу двох пірамідальних кристалів вюрцититу-сфалериту із Мужіївського родовища**

**Results of X-ray diffraction analysis of two pyramidal crystals of wurtzite-sphalerite from Muzhiivo deposit**

| Номер з/п | Кристал 1 |       | Кристал 2 |       | Сфалерит |       |       | Вюрцитит-8H<br>Картка № 72-0163 |       |       | Вюрцитит-10H<br>Картка № 72-0162 |       |       | Мінерал |
|-----------|-----------|-------|-----------|-------|----------|-------|-------|---------------------------------|-------|-------|----------------------------------|-------|-------|---------|
|           | d, Å      | Імп/с | d, Å      | Імп/с | hkl      | d, Å  | Імп/с | hkl                             | d, Å  | Імп/с | hkl                              | d, Å  | Імп/с |         |
| 1         | 3,46      | 3     | 3,46      | 3     | —        | —     | —     | —                               | —     | —     | —                                | —     | —     | Gn      |
| 2         | 3,31      | 2     | 3,31      | 4     | —        | —     | —     | 100                             | 3,31  | 6     | 100                              | 3,31  | 4     | Wur-10H |
| 3         | 3,29      | 2     | 3,29      | 4     | —        | —     | —     | 101                             | 3,28  | 6     | 101                              | 3,28  | 4     | " "     |
| 4         | 3,21      | 2     | 3,21      | 16    | —        | —     | —     | 102                             | 3,198 | 72    | 102                              | 3,24  | 20    | " "     |
| 5         | 3,126     | 100   | 3,12      | 88    | 111      | 3,12  | 100   | 008                             | 3,13  | 62    | 00.10                            | 3,12  | 63    | Sp      |
| 6         | 3,038     | 3     | 3,048     | 13    | —        | —     | —     | 103                             | 3,074 | 81    | 104                              | 3,048 | 61    | Wur-10H |
| 7         | 2,92      | 1     | 2,98      | 6     | —        | —     | —     | 104                             | 2,92  | 19    | 105                              | 2,925 | 4     | " "     |
| 8         | 2,82      | 1     | 2,81      | 2     | —        | —     | —     | 105                             | 2,76  | 15    | 106                              | 2,79  | 15    | " "     |
| 9         | —         | —     | 2,70      | 9     | 200      | 2,70  | 10    | —                               | —     | —     | —                                | —     | —     | Sp      |
| 10        | 2,12      | 2     | 2,12      | 2     | —        | —     | —     | —                               | —     | —     | —                                | —     | —     | Gn      |
| 11        | 1,959     | 1     | 1,965     | 5     | —        | —     | —     | 10.10                           | 1,992 | 30    | 10.13                            | 1,943 | 43    | Wur-10H |
| 12        | 1,916     | 88    | 1,912     | 100   | 220      | 1,912 | 51    | 110                             | 1,91  | 100   | 110                              | 1,912 | 100   | Sp      |
| 13        | 1,852     | 1     | 1,852     | 2     | —        | —     | —     | 10.11                           | 1,871 | 51    | 10.14                            | 1,849 | 42    | Wur-10H |
| 14        | 1,654     | 1     | 1,664     | 1     | —        | —     | —     | 10.13                           | 1,661 | 23    | 10.16                            | 1,68  | 22    | " "     |
| 15        | 1,634     | 18    | 1,634     | 26    | 311      | 1,633 | 30    | 118                             | 1,629 | 69    | 11.10                            | 1,63  | 74    | Sp      |
| 16        | 1,613     | 1     | 1,616     | 2     | —        | —     | —     | 203                             | 1,622 | 21    | 204                              | 1,62  | 13    | Wur-10H |
| 17        | 1,601     | 1     | 1,599     | 4     | —        | —     | —     | 204                             | 1,60  | 4     | 10.17                            | 1,605 | 12    | Wur     |
| 18        | 1,565     | 2     | 1,563     | 2     | 222      | 1,561 | 2     | 205                             | 1,565 | 9     | 206                              | 1,578 | 4     | Wur-10H |

Примітка. Gn — галеніт, Wur — вюрцитит, Sp — сфалерит.

Note. Gn — galena, Wur — wurtzite, Sp — sphalerite.

ли, головки яких мають сфалеритове огранення (рис. 2, a, b); б) пірамідальні кристали, основа пірамід яких складена поліцентрично зі сфалеритових головок — своєрідне розщеплення основи (рис. 2, c, d); в) пірамідальні

кристали з ледь помітним розвитком сфалеритових головок (рис. 2, e, f); г) призматичні кристали з добре розвиненими сфалеритовими головками (рис. 2, g, h). Рідкісними є пірамідальні кристали зі сфалеритовими головками

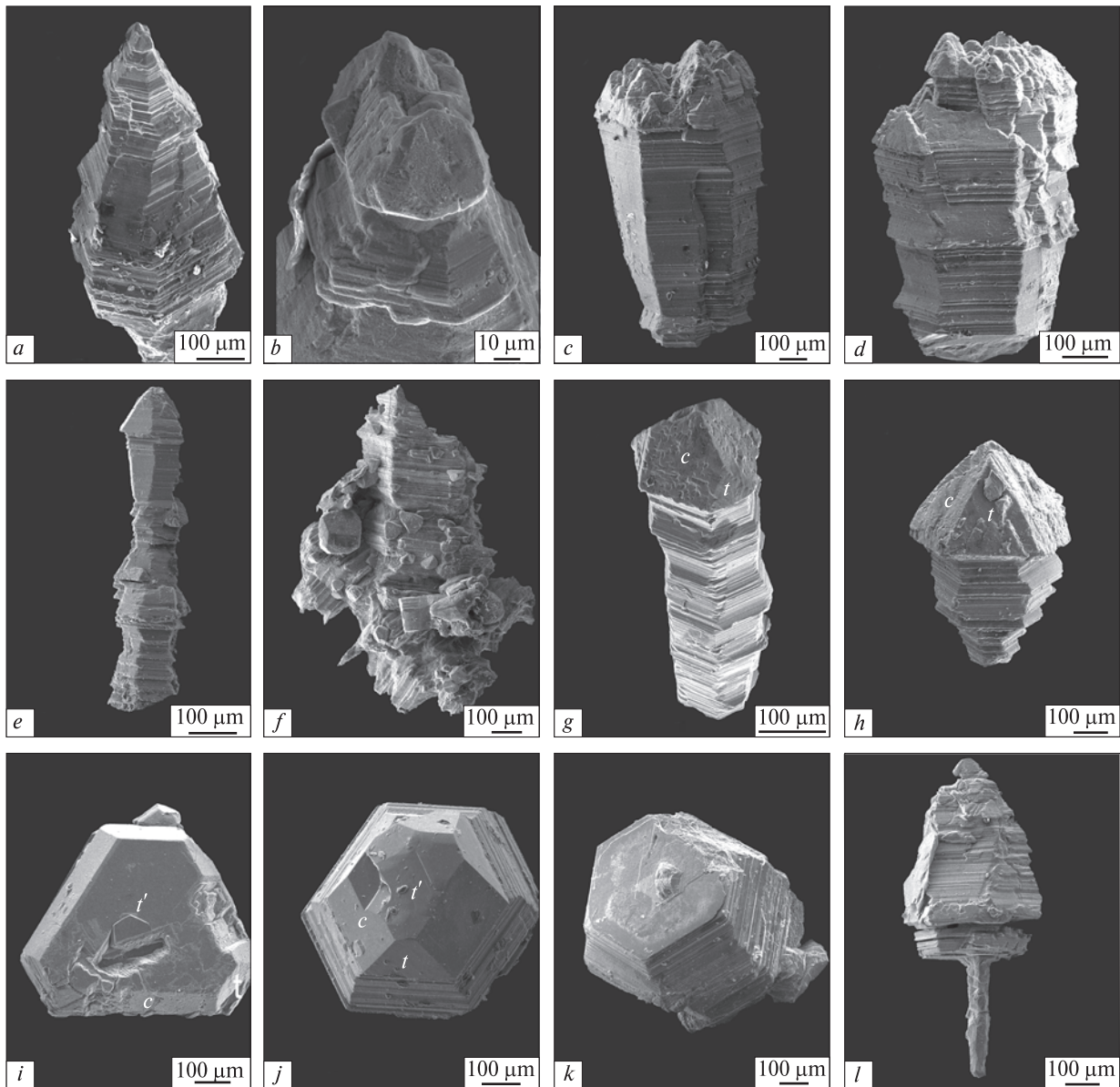


Рис. 2. Кристали вюртциту-сфалериту із Мужіївського родовища: *a, b* — пірамідальний кристал із сфалеритовою головкою (*b* — деталізація головки); *c, d* — пірамідальні кристали основа пірамід яких складена декількома сфалеритовими головками; *e, f* — пірамідальні кристали з майже відсутніми сфалеритовими головками; *g, h* — призматичні кристали із сфалеритовими головками; *i–l* — рідкісні кристали (опис в тексті). Умовні позначення: *t* — тетраедр, *c* — куб

Fig. 2. Crystals of wurtzite-sphalerite from Muzhiivo deposit: *a, b* — pyramidal crystal with sphalerite head (*b* — head detail); *c, d* — pyramidal crystals, the basis of pyramids are with multiple sphalerite heads; *e, f* — pyramidal crystals with almost absent sphalerite heads; *g, h* — prismatic crystals with sphalerite heads; *i–l* — rare crystals (description in the text). Legend: *t* — tetrahedron, *c* — cube

складнішого огранення, на яких розвинуті грані куба і додатного та від'ємного тетраедрів (рис. 2, *i, j*), а також пірамідальні кристали в комбінації з моноедром (?) чи гранню тетраедра (рис. 2, *k*). Трапляються поодинокі кристали, геміморфізм яких проявлений дуже контрастно, вони зовсім різні на протилежних кінцях індивіда (рис. 2, *l*).

Гоніометричними замірами виявлено, що головки пірамідальних і призматичних кристалів мають сфалеритове тетраедрично-кубічне огранення, нерідко у вигляді скіпетрів на призматичних кристалах (рис. 2, *g, h*). Під час установки кристалів на гоніометрі за видовженням, тобто по осі  $L_6$  для вюртциту (для кристала сфалериту це відповідає одній із осей  $L_3$ )



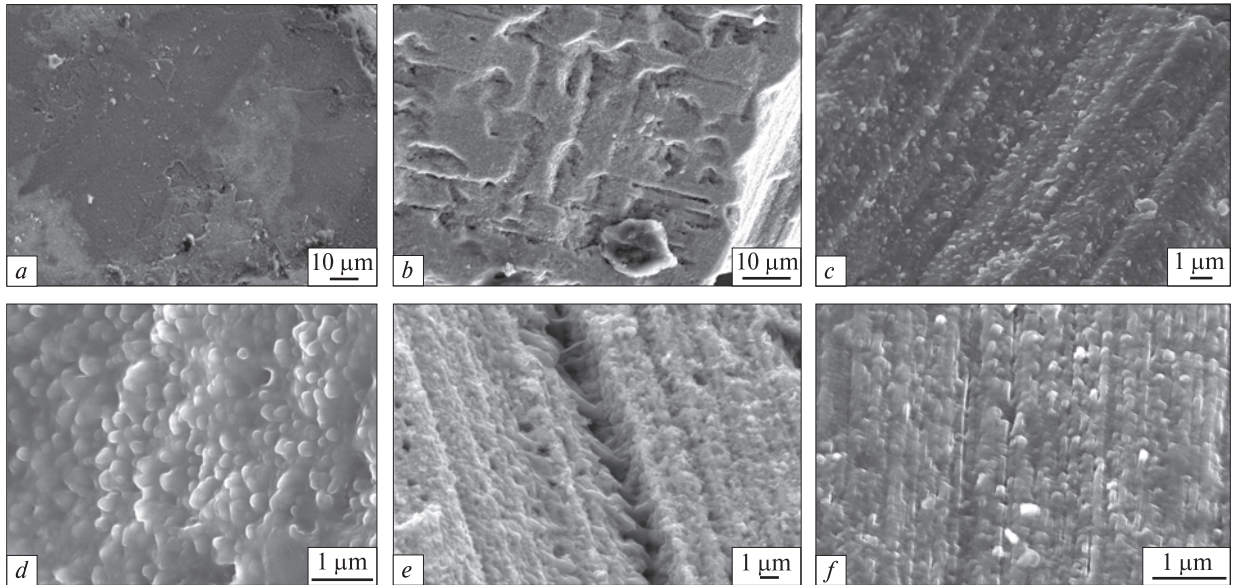


Рис. 3. Скульптури на гранях тетраедра (а), куба (b) і піраміди (с–f) вюрцит-сфалеритових кристалів (опис в тексті)

Fig. 3. Sculptures on the faces of tetrahedron (a), cube (b) and pyramid (c–f) of wurtzite-sphalerite crystals (description in the text)

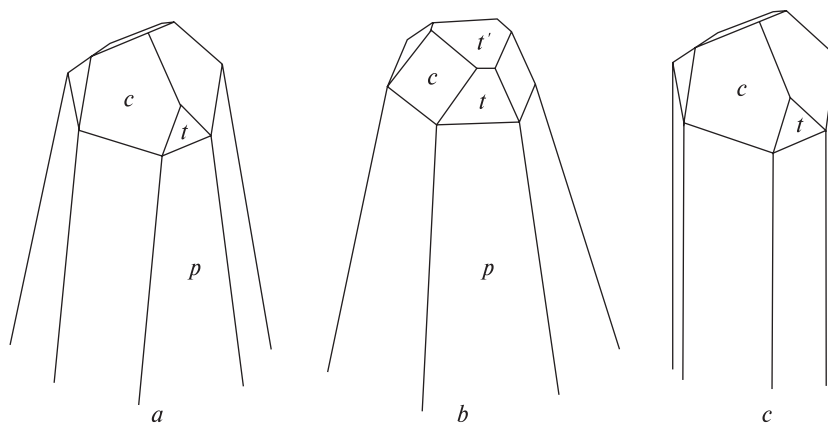


Рис. 4. Ідеалізовані зарисовки пірамідальних (а, b) і призматичного (с) кристалів вюрцит-сфалериту (рис. 2). Умовні позначення: t – тетраедр, c – куб, p – піраміда ( $\{1012\} + \{2025\} + \{1013\}$  на кристалах a, b)

Fig. 4. Idealized sketches of the pyramidal (a, b) and prismatic (c) of wurtzite-sphalerite crystals (Fig. 2). Legend: t – tetrahedron, c – cube, p – pyramid ( $\{1012\} + \{2025\} + \{1013\}$  on crystals a, b)

полярна координата для граней куба на головці кристала становить  $54^{\circ}44'$ , а для граней тетраедра —  $70^{\circ}30'$ . Грані тетраедра частіше краще розвинені на пірамідальних кристалах. Вони мають досить блискучу поверхню з рідкісними трикутними обернено-паралельними пластинками росту і прямопаралельними трикутними ямками розчинення (рис. 3, a). Такий набір скульптур властивий додатному тетраедру кристалів сфалериту. На призматичних кристалах за площею частіше домінують грані

куба, на їхній шерехатій поверхні розвинені скульптурні узорі у вигляді нечітких чотирикутних впадин і штрихів (рис. 3, b). Штрихи утворені ланцюжками дрібних впадин, частина зі штрихів перпендикулярна до ребра між гранню куба і піраміди (призми), інша частина — паралельна цьому ребру. Грані піраміди і призми покриті горизонтальною штриховою паралельною ребру між гранню куба (тетраедра) і піраміди (призми). На деяких кристалах простежується, що на нанорівні вони складені

з глобул (рис. 3, *c, d*), а також на них проявлено двійникове штрихування по (111) (рис. 3, *e, f*). Пірамідальні грані дають на гоніометрі відблиск у вигляді короткого променя з полярними координатами від  $71^\circ$  до  $79^\circ$ , тому індексація граней піраміди визначається декількома простими формами. Окрім тетраедра і куба на сфалеритових головках зафіксовані вузькі смужки граней ромбододекаедра і тригон-трететраедра  $\{113\}$  (рис. 2, *i, j*). Часто пірамідальні кристали вюртциту-сфалериту покриті численними тетраедрами халькопіриту і більш рідкісними складно ограненими багатогранниками піриту (рис. 2, *f*), іноді вони асоціюють із кварцом.

Стовпчасті кристали вюртциту-сфалериту різні за видовженням по осі  $[0001]$ , від коротко- до видовженопірамідальних (видовжено-призматичних). Видовженопірамідальні кристали поширеніші та більші за розміром.

**Обговорення та висновки.** Багатогранники вюртциту належать до порівняно рідкісних утворень у природі. Частіше цей мінерал трапляється у вигляді шкаралупчастих і радіально-променистих агрегатів у тісному проростанні зі сфалеритом.

Дані з кристаломорфології вюртциту обмежені [2, 8–12], частково досліджено морфологію природних кристалів різних політипів вюртциту:  $2H$ ,  $4H$ ,  $6H$ ,  $10H$  і  $15R$  [2, 8, 9]. Кристали цього мінералу частіше є пірамідальними, зрідка короткопризматичними і моноедрично таблитчастими по (0001). У політипів вюртциту змінюється крутизна нахилу граней пірамід відповідно до висоти елементарної комірки — параметра  $c$ . Для різних політипів полярна константа габітусних граней основної форми кристалів вюртциту, наприклад, для піраміди  $\{10\bar{1}1\}$  зростає таким чином:  $2H$  —  $62^\circ 05'$ ,  $4H$  —  $75^\circ 09'$ ,  $6H$  —  $79^\circ 59'$ ,  $8H$  —  $82^\circ 26'$  (координата розрахована нами) і  $15R$  —  $85^\circ 57'$  [2].

У нашому випадку грані піраміди вивчених кристалів вюртциту-сфалериту за крутизною нахилу майже субпаралельні граням тетраедра сфалеритової головки з полярною координатою в  $70^\circ 30'$  (див., наприклад, рис. 2, *e*). Оскільки світловий сигнал на гоніометрі від грані піраміди є коротким променем з декількома максимумами, тому таку піраміду можна охарактеризувати трьома простими формами з раціональними індексами. З урахуванням гоніометричних замірів і належності вюртциту до політипу  $10H$  (виходячи із його структур-

них параметрів) ми розрахували ці форми та їх теоретичні полярні координати:  $\{10\bar{1}2\}$  —  $78^\circ 01'$ ,  $\{20\bar{2}5\}$  —  $75^\circ 05'$  і  $\{10\bar{1}3\}$  —  $72^\circ 21'$ . Піраміда  $\{10\bar{1}2\}$  вже визначена на кристалах вюртциту із Міссурі (США) як габітусна форма для політипу  $10H$ .

Отже, вюртцит-сфалерит із Мужіївського родовища представлений переважно стовпчастими пірамідальними багатогранниками, габітус яких визначають декілька пірамід, а саме набір таких форм  $\{10\bar{1}2\} + \{20\bar{2}5\} + \{10\bar{1}3\}$ . Менш поширеними є стовпчасті призматичні багатогранники. Ідеалізовані зображення цих кристалів показані на рис. 4. Отримані дані гоніометричних і рентгенівських досліджень дають підстави вважати піраміду і призму морфологічними проявами вюртциту. На кристалах вюртциту-сфалериту має місце закономірна орієнтація фаз  $ZnS$ , з шестерною віссю вюртциту збігається потрійна вісь сфалериту і, відповідно, (0001) вюртциту паралельна (111) сфалериту. Такі структурні відносини фаз і морфологія кристалів вюртциту-сфалериту передбачають певний механізм їх росту, який для подібних кристалів розглянуто у декількох роботах [11, 12, 15, 16]. Вони віднесені до полісинтетичних двійників фаз  $ZnS$ , площиною двійникування для яких є (0001) вюртциту чи (111) сфалериту.

Ріст пірамідальних кристалів вюртциту може відбуватися як за відносно низьких, так і за відносно високих значень температури [8, 12, 13]. Також неоднозначними є дані щодо хімічного складу мінералоутворювальних розчинів: дефіциту чи надлишку різних основних компонентів у складі мінералу. Вважається, що дефіцит у них сірки є необхідною умовою росту політипів  $ZnS$  [14]. Проте, ріст політипу  $8H$  має місце в умовах дефіциту  $Zn$  [7]. Для мужіївського вюртциту-сфалериту цей дефіцит зовсім малий, а вміст сірки у мінералі лише трохи перевищує 50 атом. %. Окрім того, особливістю його кристалізації є деяке збагачення розчинів міддю на останній стадії росту, що видно як із хімічного складу мінералу, так і з наростів халькопіриту на кристалах вюртциту-сфалериту. Також зазначимо, що парагенетична асоціація вивченого мінералу така сама, як для стовпчастого вюртциту-сфалериту з родовища в Болгарії [12] — сфалерит, галеніт, пірит, халькопірит і кварц.

Однак у всіх випадках для росту пірамідальних кристалів вюртциту чи стовпчастих крис-

талів вюртциту-сфалериту необхідне значне пересичення розчинів. Описані мужіївські кристали вюртциту-сфалериту є закономірними зростками визначених фаз ZnS. Їх морфологія відображає зміну умов кристалізації на кінцевій стадії росту мінералу. Нові умови кристалізації зумовили заміну вюртциту сфа-

леритом, яка також супроводжувалася параморфізацією вюртциту.

*Автори глибоко вдячні І.В. Гурненко, О.А. Вишневіському, С.І. Курило і Т.Г. Калініченко за виконання аналітичних досліджень, а також В.І. Павлишину за позитивну рецензію і цінні поради.*

## ЛІТЕРАТУРА

1. Галий С.А. О политипии сульфидов цинка в месторождениях Закарпатья // Вопросы геохимии, минералогии, петрологии и рудообразования. — Киев : Наук. думка, 1975. — С. 7—9.
2. *Минералы*. Справ. Т. 1 / Гл. ред. Ф.В. Чухров. — М. : Изд-во АН СССР, 1960. — 616 с.
3. *Минералы Украины*. Краткий справ. / Гл. ред. Н.П. Щербак. — Киев : Наук. думка, 1990. — 408 с.
4. *Минералы Украинских Карпат*. Простые вещества, теллуриды и сульфиды / Гл. ред. Н.П. Щербак. — Киев : Наук. думка, 1990. — 150 с.
5. Платонов О.М., Поваренних О.С. Вюртцит-4Н з Берегівського родовища в Закарпатті // Допов. АН УРСР. Сер. Б. — 1967. — № 11. — С. 1000—1003.
6. Платонов А.Н., Шадлун Т.Н., Полякова О.П., Добровольская М.Г. О политипии природных сфалеритов и ее типоморфном значении // Геология рудных месторождений. — 1969. — № 2. — С. 3—16.
7. Chao G.Y., Gault R.A. The occurrence of two rare polytypes of wurtzite 4H and 8H, at Mont Saint-Hilaire, Quebec // *Canad. Miner.* — 1998. — **36**. — P. 775—778.
8. Evans H.T., McKnight Jr., McKnight E.T. New wurtzite polytypes from Joplin, Missouri // *Amer. Miner.* — 1959. — **44**. — P. 1210—1218.
9. Frondel C., Palache C. Three new polymorphs of zinc sulfide // *Amer. Miner.* — 1950. — **35**. — P. 29—42.
10. Goldschmidt V. Atlas der Krystallformen. — Heidelberg : C. Winters Universitätsbuchhandlung, 1923. — Bd 9, tafel 64, text 99.
11. Koch S. The associated occurrence of three ZnS modifications in Gyöngyösoroszi // *Acta Mineralogica-Petrographica* (Szeged, Hungary). — 1958. — **11**. — P. 11—22.
12. Minčeva-Stefanova J. A morphological SEM study of wurtzite-sphalerite relationships in specimens from Zvezdel, Bulgaria // *Mineral. and Petrol.* — 1993. — **49**. — P. 119—126, doi: <https://doi.org/10.1007/BF01162930>
13. Nitta E., Kimata M., Hoshimo M., Echigo T., Hamasaki S., Nishida N., Shimizu M., Akasaka T. Crystal chemistry of ZnS minerals formed as high-temperature volcanic sublimates: matraite identical with sphalerite // *J. Mineral. Petrol. Sci.* — 2008. — **103**. — P. 145—151, doi: <https://doi.org/10.2465/jmps.071022f>
14. Scott S.D., Barnes H.L. Sphalerite-wurtzite equilibria and stoichiometry // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* — 1972. — **36**. — P. 1275—1295, doi: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(72\)90049-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(72)90049-X)
15. Sasvári K. ZnS mineral with ZnS-3R crystal structure // *Acta Mineralogica-Petrographica* (Szeged, Hungary). — 1958. — **11**. — P. 23—27.
16. Weiszbürg T.G., Posfai M., Buseck P.R., Nagy T., Lovas Gy. Re-examination of matraite from the type locality, Gyöngyösoroszi, Matra mts., Hungary // *Acta Mineralogica-Petrographica* (Szeged, Hungary). — 2000. — **41**. — Suppl. 124.

Надійшла 15.07.2018

## REFERENCES

1. Galiy, S.A. (1975), *Voprosy geohimii, mineralogii, petrologii i rudoobrazovaniya*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, pp. 7-9.
2. Chuhrov, F.V. (ed.) (1960), *Mineraly*. Spravochnik, Vol. 1, Izd-vo AN SSSR, Moscow, RU, 616 p.
3. Shcherbak, N.P. (ed.) (1990), *Mineraly Ukrainy*. Kratkiy spravochnik, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 408 p.
4. Shcherbak, N.P. (ed.) (1990), *Mineraly Ukrainskih Karpat. Prostye veshchestva, telluridy i sulfidy*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 150 p.
5. Platonov, O.M. and Povarennyh, O.S. (1967), *Dopov. AN UkrRSR*, Ser. B, No. 11, pp. 1000-1003.
6. Platonov, A.N., Shadlun, T.N., Polyakova, O.P. and Dobrovolskaya, M.G. (1969), *Geologiya rudnyh mestorozhdeniy*, No. 2, Moscow, RU, pp. 3-16.
7. Chao, G.Y. and Gault, R.A. (1998), *Canad. Miner.*, Vol. 36, pp. 775-778.
8. Evans, H.T., McKnight, Jr. and McKnight, E.T. (1959), *Amer. Miner.*, Vol. 44, pp. 1210-1218.
9. Frondel, C. and Palache, C. (1950), *Amer. Miner.*, Vol. 35, pp. 29-42.
10. Goldschmidt, V. (1923), *C. Winters Universitätsbuchhandlung*, Heidelberg, 99 p.
11. Koch, S. (1958), *Acta Mineralogica-Petrographica*, Szeged, Hungary, Vol. 11, pp. 11-22.
12. Minčeva-Stefanova, J. (1993), *Mineral. and Petrol.*, Vol. 49, pp. 119-126, doi: <https://doi.org/10.1007/BF01162930>
13. Nitta, E., Kimata, M., Hoshimo, M., Echigo, T., Hamasaki, S., Nishida, N., Shimizu, M. and Akasaka, T. (2008), *J. Mineral. Petrol. Sci.*, Vol. 103, pp. 145-151, doi: <https://doi.org/10.2465/jmps.071022f>

14. Scott, S.D. and Barnes, H.L. (1972), *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 36, pp. 1275-1295, doi: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(72\)90049-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(72)90049-X)
15. Sasvári, K. (1958), *Acta Mineralogica-Petrographica*, Szeged, Hungary, Vol. 11, pp. 23-27.
16. Wéiszburg, T.G., Posfai, M., Buseck, P.R., Nagy, T. and Lovas, Gy. (2000), *Acta Mineralogica-Petrographica*, Szeged, Hungary, Vol. 41, Suppl. 124.

Received 15.07.2018

*В.Н. Квасниця*<sup>1</sup>, *Е.В. Науменко*<sup>2</sup>, *И.В. Квасниця*<sup>3</sup>, *Е.Е. Гречановская*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. Н.П. Семененко НАН України  
03142, г. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладина, 34  
E-mail: vmkvas@hotmail.com

<sup>2</sup> Національний науково-природознавчий музей НАН України  
01601, г. Київ, Україна, ул. Б. Хмельницького, 15

<sup>3</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
Учебно-научний інститут "Інститут геології"  
03022, г. Київ, Україна, ул. Васильківська, 90

#### КРИСТАЛЛЫ ВЮРТЦИТА-СФАЛЕРИТА ИЗ МУЖИЕВСКОГО ЗОЛОТО-ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ЗАКАРПАТЬЕ

Изучены кристаллы вюртцита-сфалерита из Мужиевского золото-полиметаллического месторождения в Закарпатье с использованием методов гониометрии, растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального, рентгенофлуоресцентного и рентгенометрического анализов. Кристаллы вюртцита-сфалерита найдены в мало-мощной жиле на 130 верхнем горизонте месторождения, восьмое рудное тело. Жила сложена галенитом, сфалеритом и вюртцитом-сфалеритом, вверх по разрезу — кальцитом, арагонитом и баритом. Прослойка галенита и сфалерита в 2—3 см служит субстратом массивных агрегатов, состоящих из лучистых субпараллельных кристаллов вюртцита-сфалерита мощностью до 2 см. В полостях агрегатов находятся идиоморфные кристаллы вюртцита-сфалерита размером до нескольких миллиметров по удлинению, редко до 5—7 мм. Столбчатые кристаллы минерала сочетают формы роста вюртцита и сфалерита. На них нарастают микроразмерные кристаллы халькопирита и пирита. Средний химический состав вюртцита-сфалерита, мас. %: Zn — 59,65, Fe — 6,18, Cd — 0,30, Mn — 0,26 и S — 33,29. Рентгеновские исследования кристаллов показали присутствие рефлексов сфалерита и вюртцита. Вюртцит идентифицирован как гексагональный политип 10H, интенсивность его рентгеновских отражений невысокая. Кристаллы вюртцита-сфалерита по габитусу гексагонально пирамидальные и гексагонально призматические с хорошо выраженной горизонтальной штриховкой. Простые формы пирамиды определены как комбинация {1012} + {2025} + {1013}. Головки большинства кристаллов имеют типичную сфалеритовую огранку — комбинация положительного тетраэдра и куба. На призматических кристаллах эти формы образуют скипетры. Главная ось гексагональных пирамиды и призмы совпадает с одной из тройных осей сфалеритовой огранки на головке кристалла:  $L_6$  вюртцита параллельна  $L_3$  сфалерита и, соответственно, (0001) вюртцита параллельна (111) сфалерита. Вероятно, такие кристаллы являются полисинтетическими двойниками указанных фаз ZnS по (111). Быстрая кристаллизация с пересыщенных растворов с незначительным избытком серы при относительно низкой температуре — это возможная причина роста таких пирамидальных и призматических кристаллов ZnS.

*Ключевые слова:* вюртцит-сфалерит, пирамидальные кристаллы, политип 10H, Мужиевское золото-полиметаллическое месторождение, Закарпатье.

*V.M. Kvasnytsya*<sup>1</sup>, *E.V. Naumenko*<sup>2</sup>,  
*I.V. Kvasnytsya*<sup>3</sup>, *E.E. Grechanovskaya*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> M.P. Semenenko Institute of Geochemistry,  
Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine  
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142  
E-mail: vmkvas@hotmail.com

<sup>2</sup> National Scientific Museum of Natural History of the NAS of Ukraine  
15, Bohdan Khmelnytsky Str., Kyiv, Ukraine, 01601

<sup>3</sup> Taras Shevchenko National University of Kyiv  
Educational-Scientific Institute "Institute of Geology"  
90, Vasylkivska Str., Kyiv, Ukraine, 03022

#### WURTZITE-SPHALERITE CRYSTALS FROM THE MUZHIIVO GOLD-POLYMETALLIC DEPOSIT IN THE TRANSCARPATIA

Intergrown wurtzite-sphalerite crystals from the Muzhiivo gold-polymetallic deposit in the Transcarpathia were studied using goniometry, scanning electron microscopy, X-ray spectral, X-ray fluorescent and X-ray diffraction analysis. Wurtzite-sphalerite crystals are found in a low-grade vein of the deposit (on upper horizon no 130, ore body no 8). The vein consists



of galena, sphalerite and wurtzite-sphalerite, upwards it changes to calcite, aragonite, and barite. A 2-3 cm layer of galena and sphalerite is a substrate for massive aggregates of up to 2 cm large subparallel crystals of wurtzite-sphalerite. In cavities of the aggregates idiomorphic crystals of wurtzite-sphalerite occur in size up to several millimeters, rarely up to 5-7 mm. These columnar crystals have growth forms of both polymorphs of ZnS. Overgrowths of microscopic pyrite and chalcopyrite crystals are found on wurtzite-sphalerite. Chemical composition of wurtzite-sphalerite is (in wt. %): Zn - 59.65, Fe - 6.18, Cd - 0.30, Mn - 0.26; S - 33.29. X-ray studies of crystals have shown the presence of reflections of sphalerite and wurtzite. Wurtzite has been identified as hexagonal polytype 10H, the intensity of its X-ray reflections is not high. Wurtzite-sphalerite crystals are hexagonally pyramidal and hexagonally prismatic with well-defined horizontal hatching. Simple forms of the pyramid are defined as a combination  $\{10\bar{1}2\} + \{2025\} + \{10\bar{1}3\}$ . The heads of crystals have a typical sphalerite form, a combination of positive tetrahedron and cube. On prismatic crystals these forms form scepters. The main axis of the hexagonal pyramid and prism coincides with one of the trifold axis of sphalerite faceting on the crystal head. That is, the  $L_6$  wurtzite is parallel to  $L_3$  sphalerite and, accordingly, (0001) wurtzite is parallel to (111) sphalerite. Probably such crystals are polysynthetic twins of these phases of both polymorphs of ZnS on (111). Rapid crystallization from supersaturated solutions with a slight excess of sulfur at relatively low temperatures is a probable cause of growth of such pyramidal and prismatic crystals of ZnS.

*Keywords:* wurtzite-sphalerite, pyramidal crystals, polytype 10H, Muzhiivo gold-polymetallic deposit, the Transcarpathia.