

МИНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ

MINERALOGICAL  
JOURNAL  
(UKRAINE)

ISSN 0204-3548

ЖУРНАЛ



34 том  
volume

1

2012

# МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ

том 34 • 1 • 2012

СІЧЕНЬ – БЕРЕЗЕНЬ

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

## ЗМІСТ

### Мінералогія

URUSOV V.S., LEONENKO E.V. Atomistic Computer Simulation of $ABO_3$ ( $A = Ca; B = Zr, Ti, Sn$ ) Perovskites: Crystal Structure, Intrinsic Point Defects and Dopant Formation .....	3
ЛУПАШКО Т.Н., ІЛЬЧЕНКО Е.А., ДЕРСКИЙ Л.С., КАЛИНИЧЕНКО А.М., БАГМУТ Н.Н., ЩЕРБАК Д.Н. Преобразование структуры циркона в процессе формирования редкометалльных метасоматитов Желтореченского месторождения, Український щит (по данным люминесценции и спектроскопии) .....	12
ВИШНЕВСЬКИЙ О.А., ПАВЛЮК О.В., ПАВЛЮК В.М. Піропи із середньосарматських відкладів Верхнього Побужжя (Україна) .....	25
ІВАНИЦКИЙ В.П., БРИК А.Б., ДУДЧЕНКО Н.А., ПОЛЬШИН Э.В., КАЛИНИЧЕНКО Е.А., КАРДАНЕЦ Ю.В. Мессбауэровская спектроскопия искусственных магнитоупорядоченных наночастиц .....	35
БРИК А.Б., ЛАРИКОВ А.Л. Использование алюминийсодержащих нанокластеров для оценки качества кварцевого пьезосырья .....	48

### Геохімія

ШУМЛЯНСЬКИЙ Л.В. Ізотопна геохімія гранітного "валуна" із псевдоконгломерату тетерівської серії (північно-західна частина Українського щита) .....	54
КУРИЛО С.І., СТЕПАНЮК Л.М., БОБРОВ О.Б., ПОНОМАРЕНКО О.М., ДОВБУШ Т.І., СУКАЧ В.В. Уран-свинцевий ізотопний вік монациту із двослюдяного граніту Мокромосковського масиву .....	63
АРТЕМЕНКО Г.В., ШВАЙКА И.А., ДЕМЕДЮК В.В., ДОВБУШ Т.И., ВЫСОЦКИЙ А.Б. Возраст и генезис метаморфических пород драгунской толщи в западной части Белоцерковской структуры (Приазовский мегаблок)	69

### Корисні копалини

КРИВДІК С.Г., ДУБИНА О.В., САМЧУК А.І., АНТОНЕНКО О.Г. Типохімізм апатиту із багатих ільменітових руд Корсунь-Новомиргородського і Коростенського анортозит-рапаківігранітних plutonів (Україна)	76
--	----

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

ПЛАТОНОВ А.Н., КУПРИЯНОВА И.И., ТАРАН М.Н. Железосодержащие бериллы: изоморфные серии, кристаллохимия ионов железа, оптические спектры поглощения и их типоморфное значение .....	81
КУЛЬЧИЦЬКА Г.О. Наукова спадщина Вернадського в епістолярному жанрі. 1. В.І. Вернадський про геологію, метеорити, Землю як космічне тіло, енергію Землі, розсіювання хімічних елементів, біосферу, відмінність між живою і неживою природою .....	94

### Дискусії, критика, бібліографія

ШАБЛОВСКИЙ Я.О. Гексагональная симметрия в минералогической кристаллографии .....	104
---	-----

Наши автори .....	109
-------------------	-----

# MINERALOGICAL JOURNAL (UKRAINE)

VOL. 34 • 1 • 2012

JANUARY–MARCH

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

## CONTENTS

### Mineralogy Geochemistry

URUSOV V.S., LEONENKO E.V. Atomistic Computer Simulation of $ABO_3$ ( $A = Ca; B = Zr, Ti, Sn$ ) Perovskites: Crystal Structure, Intrinsic Point Defects and Dopant Formation .....	3
LUPASHKO T.N., ILCHENKO E.A., DERSKY L.S., KALINICHENKO A.M., BAGMUT N.N., SHCHERBAK D.N. Zircon Structure Transformation in the Process of Rare-Metal Metasomatites Formation of Jeltochensk Deposit, the Ukrainian Shield (by Luminescent and Spectroscopic Data) .....	12
VYSHNEVSKYI O.A., PAVLIUK O.V., PAVLIUK V.M. Pyropes from Middle Sarmatian Deposits of the Upper Bug Area (Ukraine) .....	25
IVANITSKY V.P., BRIK A.B., DUDCHENKO N.O., POLSHIN E.V., KALINICHENKO E.A., KARDANETS YU.V. Mössbauer Spectroscopy of Synthetic Magnetic-Ordered Nanoparticles.....	35
BRIK A.B., LARIKOVA L. Use Aluminum-Containing Nanoclusters for Assessing the Quality of Piezoquartz Raw Materials	48

### Geochemistry

SHUMLYANSKYI L.V. Isotope Geochemistry of Granite "Boulder" from Pseudoconglomerate of the Teteriv Series (North-Western Part of the Ukrainian Shield) .....	54
KURILO S.I., STEPANYUK L.M., BOBROV O.B., PONOMARENKO O.M., DOVBYSH T.I., SUKACH V.V. Uranium-Lead Isotopic Age of Monazite from Dual-Mica Granite of the Mokromoskovsky Massif .....	63
ARTEMENKO G.V., SHVAIKA I.A., DEMEDYUK V.V., DOVBUSH T.I., VYSOTSKIY O.B. Age and Genesis of Metamorphic Rocks Dragoon Thicknes Western Part Belotserkovka Structure (Priazov Megablock) .....	69

### Mineral Resources

KRYVDIK S.G., DUBYNA O.V., SAMCHUK A.I., ANTONENKO O.G. Chemistry of Apatite from Ilmenite-Rich Ores in Korsun-Novomygorod and Korosten Anorthosite-Rapakivigranite Plutons (Ukraine) .....	76
---	----

### The History of Science. On the 150<sup>th</sup> Anniversary of V.I. Vernadsky Birth

PLATONOV A.N., KUPIRJANOVA I.I., TARAN M.N. Fe-Bearing Beryls: Isomorphic Series, Crystal Chemistry of Fe-Ions, Optical Absorption Spectra and Their Typomorphic Significance .....	81
KULCHYTSKA H.O. Scientific Legacy of Vernadsky in Epistolary Genre. 1. V.I. Vernadsky about Geology, Meteorites, the Earth as the Cosmic Body, Energy of the Earth, Scattering of Chemical Elements .....	94

### Discussions, Criticism and Bibliography

SHABLOVSKY YA.O. Hexagonal Symmetry in Mineralogic Crystallography .....	104
--	-----

Our Authors .....	109
-------------------	-----

## РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

Головний редактор  
О.М. ПОНОМАРЕНКО (Україна)

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

Завідуюча редакцією  
Н.Р. Калмикова

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

## EDITORIAL BOARD

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

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

Head of the Editorial Staff  
N.R. Kalmykova

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

## АДРЕСА РЕДАКЦІЇ

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

## EDITORSHIP ADDRESS

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

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

Друкується за постановою редакційної колегії журналу

Технічний редактор Т.М. Шендерович

Комп'ютерна верстка В.Г. Веденської

Здано до набору 15.02.2012. Підп. до друку 07.03.2012. Формат 60×84/8. Папір. офс. № 1. Гарн. Ньютон.  
Друк офсетний. Умов. друк. арк. 12,79. Тираж 258 прим. Зам. 3227.

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

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

УДК 544.163.2 : 544.228

V.S. Urusov, E.V. Leonenko

Lomonosov Moscow State University  
1, Vorobievy Gory, GSP-1, 119992, Moscow, Russia  
E-mail: urusov@geol.msu.ru; egorleo@mail.ru

## ATOMISTIC COMPUTER SIMULATION OF $ABO_3$ , (A = Ca; B = Zr, Ti, Sn) PEROVSKITES: CRYSTAL STRUCTURE, INTRINSIC POINT DEFECTS AND DOPANT FORMATION

The modeling of structural and thermodynamic properties of *complex* oxides with *orthorhombic* perovskite structure  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{CaSnO}_3$  was performed by means of atomistic computer pair potentials method in ionic approximation. The results of calculations for the structural properties are in a good agreement with experimental data and previous calculations, while the calculated values of bulk modules are overestimated. The calculated entropy values for the room temperature are in a good agreement with available experimental data for  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{CaZrO}_3$ . For the first time the entropy was calculated in the temperature range 300–1800 K for all three perovskites and the results are in a satisfactory agreement with experimental data for  $\text{CaTiO}_3$ . The formation energies of isolated intrinsic point defects in these crystals were calculated by using Mott-Littleton approximation. For all three perovskite structures the most energetically favorable appears to be a Ca—O Schottky defect. The solution energies of the isovalent tetravalent substitutions ( $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ) in  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaSnO}_3$  were also found in the approximation of infinite dilution. The enthalpies of mixing of the continuous binary solid solutions  $\text{CaZrO}_3 - \text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3 - \text{CaSnO}_3$ ,  $\text{CaSnO}_3 - \text{CaZrO}_3$  were obtained by using of simple mixture model. The solution of the isolated trivalent dopants ( $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ) and the tetravalent ( $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$ ) dopants were considered both in A and B (A = Ca, B = Zr, Ti, Sn) sites of all three perovskites. According to these calculations, the most energetically favorable mechanism of incorporation of the trivalent dopants is the self-compensation at simultaneous substitutions on A and B sites. The most favorable way of incorporation of the tetravalent ions  $M^{4+}$  is an isovalent substitution of  $B^{4+}$  ion.

### 1. Introduction

1.1. *The aim of present study.* The new mineral lakargite [8] from perovskite family belongs to the ternary solid solution  $\text{CaZrO}_3 - \text{CaTiO}_3 - \text{CaSnO}_3$  with a maximum  $\text{CaZrO}_3$  content of 93 mole %, maximum  $\text{CaTiO}_3$  content of 22 mole %, and maximum  $\text{CaSnO}_3$  content of 20 mole %. Besides these three main components, the significant impurities in lakargite are Sc, Cr, Fe, Ce, La, Hf, Nb, U, and Th. The main component of solid solution  $\text{CaZrO}_3$  has a broad range of applications, from proton conductors to ceramics used for immobilization of long-lived radionuclides. Perovskite  $\text{CaTiO}_3$  is widely used in electronics as a ceramic dielectric material and in immobilization of radioactive waste.  $\text{CaSnO}_3$  is a potentially important material for application as a capacitor com-

ponent. The solid solutions of these materials are attractive candidates for use in many electronic applications. The structure of  $\text{CaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  solid solution was studied earlier [11, 14],  $\text{CaZr}_{1-x} \times \text{Sn}_x\text{O}_3$  and  $\text{CaSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  solid solutions are not so well examined. The electronic properties of perovskite materials and their solid solutions depend on type and concentration of point defects in them. The aim of this work is a study of the defect structure of pure and doped materials  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaSnO}_3$  by means of computer modeling. Calculations of structure, properties and formation energy of intrinsic point defects and isolated dopants in  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaSnO}_3$  were performed by means of an atomistic pair potentials method. On the basis of the obtained data the mixing enthalpies of the binary solid solutions  $\text{CaZrO}_3 - \text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3 - \text{CaSnO}_3$ ,  $\text{CaSnO}_3 - \text{CaZrO}_3$  were estimated with the help of a subregular mixing model.

**1.2. Crystallography of orthorhombic perovskites.** The ideal oxide perovskite structure  $ABO_3$  consists of small  $B$  cations within the oxygen octahedra and large  $A$  cations which are 12-fold coordinated by oxygen. The ideal atomic packing of the perovskite lattice results in a cubic structure with space group  $Pm3m$ , but as the ionic radii of the  $A$  and  $B$  cations move away from the values that give a tolerance factor  $\tau = 1.0$  the  $BO_6$  octahedra tilt to yield lower symmetry arrangements.

All materials considered here ( $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaSnO}_3$  and  $\text{CaZrO}_3$ ) display a distorted orthorhombic structure with the space group  $Pnma$ . The structure of perovskite  $\text{CaTiO}_3$  is less distorted ( $\tau = 0.97$ ), than  $\text{CaSnO}_3$  ( $\tau = 0.93$ ) and  $\text{CaZrO}_3$  ( $\tau = 0.92$ ) [26]. This sequence is in agreement with the range of octahedral ionic radii of  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  and  $\text{Zr}^{4+}$  (0.61, 0.69 and 0.72 Å, respectively).

## 2. Methodology and interatomic potentials

The calculations presented here are based on a classical description of an ionic crystal lattice. The forces acting between ions consist of two main terms: long-range coulombic, which are summed via the Ewald method, and short-range pair terms, which are modeled using Buckingham type potentials [2]. The lattice energy can be expressed as follows:

$$V_{ij}(R_{ij}) = \sum_{j>i} \sum_i Z_i Z_j / R_{ij} + \lambda_{ij} \exp(-R_{ij} / \rho_{ij}) - C_{ij} / R_{ij}^6, \quad (1)$$

where  $\lambda_{ij}$ ,  $\rho_{ij}$  and  $C_{ij}$  are short-range adjustable parameters,  $R_{ij}$  is the distance between  $i$ - and  $j$ -ions and  $Z_i$ ,  $Z_j$  are the formal charges on ions  $i$  and  $j$ ,

**Table 1. Parameters of short-range Buckingham potentials for  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{CaSnO}_3$**

Interaction	$\lambda$ , eV	$\rho$ , Å	$C$ , eV·Å <sup>6</sup>
$\text{Ca}^{2+}-\text{O}^{2-}$	1340.18	0.321	0.0
$\text{Zr}^{4+}-\text{O}^{2-}$	1150.869	0.3750	0.0
$\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}$	840.2	0.3810	0.0
$\text{Sn}^{4+}-\text{O}^{2-}$	1285.2	0.3611	0.0
$\text{O}^{2-}-\text{O}^{2-}$	22764.0	0.1490	43.0

Species	$W(e)$	$Y(e)$	$k$ , eV/Å <sup>2</sup>
<i>Shell model parameters</i>			
$\text{Ca}^{2+}$	+3.135	-1.135	110.2
$\text{Zr}^{4+}$	+4.05	-0.05	160.6
$\text{Ti}^{4+}$	+1.11	+2.89	140.0
$\text{Sn}^{4+}$	+0.01	+3.99	220.0
$\text{O}^{2-}$	-2.077	+0.077	65.3

respectively. The parameters of the short-range potentials for pair atomic interactions were taken first from the database of interatomic potential parameters [15] and previous simulation studies of  $\text{CaZrO}_3$  [5], and after that were optimized to fit the structural properties of the investigated crystals (Table 1). An agreement with the experimental data for these properties is rather good (Table 2).

The electronic polarizability of ions is included via the shell model developed by Dick and Overhauser [6, 18] and is an empirical means of coupling the electronic polarization to the ionic distortion in a given structural environment. This model describes such effects by treating each ion  $i$  in terms of a core with an effective charge  $W_i$  con-

**Table 2. Unit cell volume  $V$  and parameters  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , static dielectric constant  $\langle \epsilon_s \rangle$  and dynamic dielectric constant  $\langle \epsilon_\infty \rangle$ , bulk modulus  $K$ , lattice energy  $E$  and standard entropy  $S_{300}$  of the investigated perovskites**

$\text{CaTiO}_3$	Experimental data [3, 20]	This calculation	Calculation [17]
$V$ , Å <sup>3</sup>	223.682	224.754	226.3
$a$ , Å	5.388	5.385	5.411
$b$ , Å	5.447	5.440	5.439
$c$ , Å	7.654	7.672	7.689
$\langle \epsilon_s \rangle$	180	17.6	—
$\langle \epsilon_\infty \rangle$	—	1.25	—
$K$ , GPa	171(1)	215	—
$E$ , kJ/mole	—	-14586.22	—
$S_{300}$ , J/mole·K	93.64	94.34	—

$\text{CaSnO}_3$	Experimental data [20, 25]	This calculation
$V$ , Å <sup>3</sup>	248.4642	248.6584
$a$ , Å	5.5320	5.5398
$b$ , Å	5.6810	5.6406
$c$ , Å	7.9060	7.9575
$\langle \epsilon_s \rangle$	—	21.1
$\langle \epsilon_\infty \rangle$	—	2.17
$K$ , GPa	163(1)	198
$E$ , kJ/mole	—	-14240.69
$S_{300}$ , J/mole·K	—	95.02

$\text{CaZrO}_3$	Experimental data [10, 20]	This calculation	Calculation [5]
$V$ , Å <sup>3</sup>	258.265	258.269	253.678
$a$ , Å	5.5912	5.6011	5.608
$b$ , Å	5.7616	5.7085	5.665
$c$ , Å	8.0171	8.0775	7.985
$\langle \epsilon_s \rangle$	—	73.1	16.39
$\langle \epsilon_\infty \rangle$	—	1.81	2.54
$K$ , GPa	154(1)	184	—
$E$ , kJ/mole	—	-13981.11	—
$S_{300}$ , J/mole·K	96.4	96.3	—

nected via a harmonic spring to a massless shell with charge  $Y_i$ , so that the sum  $W_i + Y_i = Z_i$ . The harmonic spring constant  $k$  describes a rigidity of a connection between core and shell:

$$V_{sh} = (k/2)r^2, \quad (2)$$

where  $r$  is the distance between the centers of outer electronic shell and the core of the atom. The core and shell charges were taken from the databases of interatomic potential parameters [15, 18], and the constants  $k$  were altered to achieve as good as possible agreement of the calculated entropy at room temperature  $S_{300}$  of these materials with experimental data (Tables 1 and 2). All calculations of structural and thermodynamic properties were performed for orthorhombic unit cell consisting of 20 atoms ( $Z = 4$ ).

Modeling of charged lattice defects was performed using the two-region Mott-Littleton approach [19], which divides the crystal lattice into two spherical regions, I and IIa, b. Ions in the central inner region I are relaxed explicitly using a Newton-Raphson procedure subject to the forces described by the interatomic potentials. Region IIa is an interfacial region in which the ions are relaxed in a single step, while the interaction energies between the ions in the region IIa and the region I are calculated explicitly. The outer region IIb is effectively a point charge array that provides the Madelung field of the remaining crystal. The region I was taken with a radius of 6.4 Å consisting of 162 ions, and the region IIa of radius 16.2 Å involved 2652 ions into calculation.

All calculations were carried out by means of the GULP program [7].

### 3. Results

**3.1. Structural, elastic and thermodynamic properties.** The structural properties (unit cell parameters  $a$ ,  $b$ ,  $c$  and volume  $V$ ) of  $CaTiO_3$ ,  $CaSnO_3$  and  $CaZrO_3$  were equilibrated under the constant pressure conditions. The mean differences between the observed [3, 10, 25] and calculated lattice parameters are about  $\pm 0.5\%$  (Table 2).

The calculated bulk moduli  $K$  of these crystals are higher than those observed experimentally [20]; the mean discrepancy is 19 %. This fact can be explained, as usual, by the relative rigidity of a theoretical crystal lattice in the purely ionic model.

The entropies  $S_T$  of the perovskites under investigation were calculated on the basis of the phonon spectra by means of GULP program in the temperature interval 300–1500 K. An average difference between calculated and available ob-

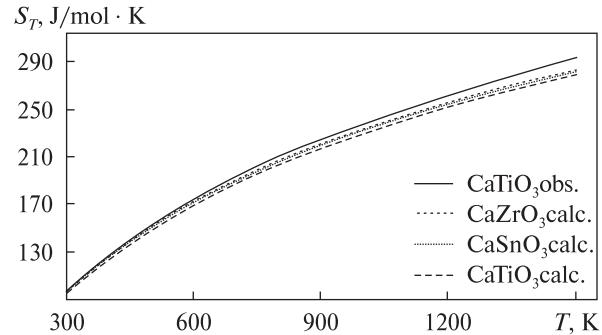


Fig. 1. Temperature dependences of entropies  $S_T$  of  $CaTiO_3$ ,  $CaSnO_3$  and  $CaZrO_3$

served data is 0.3 % at 300 K (Table 1). The discrepancy increases with temperature (Fig. 1), nevertheless, the maximal difference of the calculated and observed values for  $CaTiO_3$  is 5.9 % at  $T = 1500$  K. Recently [27] it was established by means of the high-temperature neutron diffraction method that at  $1512 \pm 13$  K the orthorhombic  $Pnma$  — tetragonal  $I4/mcm$  reversible phase transition and at  $1635 \pm 2$  K the tetragonal  $I4/mcm$  — cubic  $Pm3m$  transformation happen in this perovskite.

**3.2. Intrinsic atomic defects.** The energies of isolated point defects (vacancies and interstitials) were calculated by the Mott-Littleton approach using the potentials listed in Table 1. To calculate the energy of a vacancy, an ion was removed from its lattice site and placed at infinite distance. An interstitial ion was modeled in the same way by taking an ion from infinity and placing it on an interstitial site. The isolated defect energies were then combined to give the energies of formation of Frenkel and Schottky-type defects (Appendix). The lattice energies used in the calculation of Schottky type defects were obtained from the atomistic simulations of oxides in ionic approximation for  $TiO_2$  [1, 17, 28] and  $SnO_2$  [13],  $ZrO_2$  [9], and from the Born-Haber cycle for  $CaO$  [16].

Examination of Appendix reveals that creation of Frenkel defects is associated with substantial amounts of energy, confirming that the dense perovskite structure is highly unlikely to accommodate ion interstitials. According to these calculations, for all of these materials Schottky defects are more likely to form, and for all three perovskite structures the most energetically favorable is  $Ca-O$  Schottky defect. The calculated values are in a good correlation with previous atomistic calculations of a cubic modification of  $CaZrO_3$  [4].

**3.3. Evaluation of the mixing enthalpies in the case of isovalent substitutions.** The energies of for-

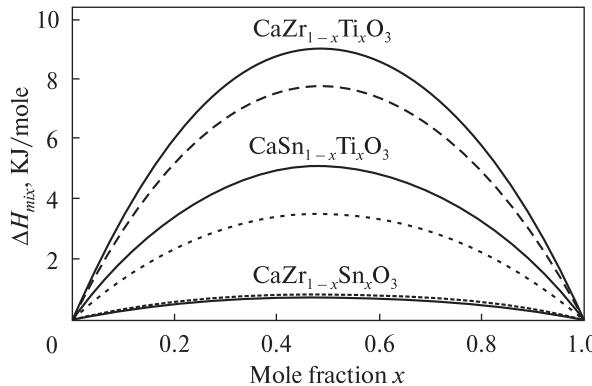
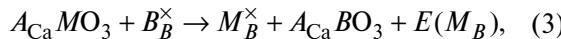


Fig. 2. Mixing enthalpies of solid solutions  $\text{CaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ,  $\text{CaSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ,  $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ . Solid lines represent atomistic modeling, dashed lines represent the phenomenological model

mation of tetravalent isolated dopant defects  $M^{4+}$  ( $M = \text{Zr}^{4+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$ ) on the octahedral  $B$ -site of the investigated perovskite materials  $AB\text{O}_3$ , i. e. incorporation of Sn and Ti into  $\text{CaZrO}_3$ , and Sn and Zr into  $\text{CaTiO}_3$ , and Ti and Zr into  $\text{CaSnO}_3$ , were calculated using the Mott-Littleton approach (Table 3). The incorporation can be described by the following quasi-chemical reaction in Kröger-Vink notations:



where  $B_B^{\times}$  denotes a host metal ion on its own site,  $M_B^{\times}$  — a neutral dopant defect on  $B$  site,  $E(M_B)$  is the energy of isovalent substitution  $B^{4+} \rightarrow M^{4+}$ .

On the basis of these data the energies of infinite dilution of the isovalent impurities  $Q$  (Margules parameters) were calculated by the following equation:

$$Q_X = E(M_B) + U_{AB\text{O}_3} - U_{AMO_3}, \quad (4)$$

where  $U_{AB\text{O}_3}$  and  $U_{AMO_3}$  are the lattice energies of the corresponding crystals. The Margules parameters were used in evaluation of the mixing enthalpies of the  $\text{CaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ,  $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$  and

Table 3. Energy of formation of the dopant defects and calculation of the Margules parameters, eV

Property		$\text{CaZrO}_3$	$\text{CaTiO}_3$	$\text{CaSnO}_3$
Lattice energy $U$		-144.904	-151.176	-147.595
Solution energies $E$	$\text{Zr}^{4+}$	—	6.668	2.720
	$\text{Ti}^{4+}$	-5.928	—	-3.372
	$\text{Sn}^{4+}$	-2.660	3.791	—
Margules parameters $Q$	$\text{Zr}^{4+}$	—	0.397	0.030
	$\text{Ti}^{4+}$	0.343	—	0.209
	$\text{Sn}^{4+}$	0.031	0.210	—

$\text{CaSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  solid solutions using the model of a subregular mixture:

$$\Delta H = x_1 x_2 (x_2 Q_1 + x_1 Q_2), \quad (5)$$

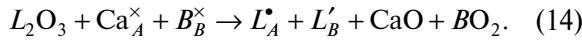
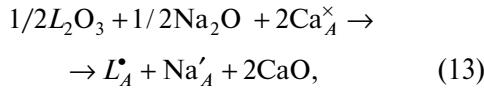
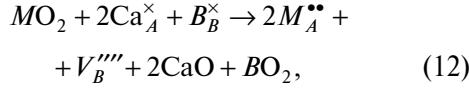
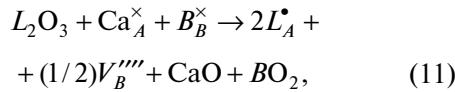
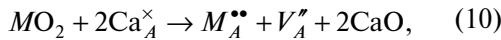
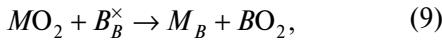
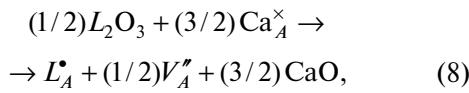
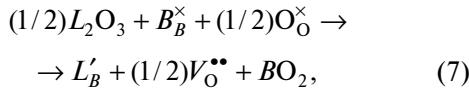
where  $x_1$  and  $x_2$  are the molar fractions of the components of the solid solutions,  $Q_1$  and  $Q_2$  are the corresponding Margules parameters for the end-members of the solid solution. The results are shown in the Fig. 2. The values of the mixing enthalpies were compared with those calculated in the framework of phenomenological model based on the crystal-chemical principles with regard to the lattice relaxation [22–24] by equation:

$$\Delta U_{\tilde{n}i} = (1/4)x_1 x_2 V K \delta_V^2, \quad (6)$$

where  $V$  and  $K$  are the molar volume and bulk modulus, the average value of the product  $VK = 5930(110)$  kJ/mole without regard to compositions of all three solid solutions,  $\delta_V$  is a volume mismatch parameter:  $\Delta V/V(x) = (V_1 - V_2)/V(x)$ , where  $V(x) = x_1 V_1 + x_2 V_2$  is molar volume of a solid solution by using Retgers' volume additivity rule. Fig. 2 shows rather good agreement of the results of atomistic modeling with calculations based on the phenomenological model. This data allow us to estimate approximately a stability of the considered solid solutions [22–24]. Thus, the estimated critical temperature of decomposition  $T_{cr}$  for  $\text{CaZrO}_3 - \text{CaTiO}_3$  system could be no more than 1850 K (without considering such additional factors as vibrational entropy), for  $\text{CaSnO}_3 - \text{CaTiO}_3$  system  $T_{cr} < 850$  K and for  $\text{CaZrO}_3 - \text{CaSnO}_3$  system  $T_{cr} < 200$  K. This means that only the last system forms continuous solid solutions at all temperatures above room temperature, two others can decompose at elevated temperatures. However, the mutual solubility limits can be sufficiently expanded in the ternary or more complicated system to which the mineral lakargiite [8] in fact belongs.

**3.4. Incorporation of aliovalent dopant elements.** Incorporation of the aliovalent cations on the  $A$  and  $B$  sites ( $A = \text{Ca}$ ,  $B = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Sn}$ ) of the perovskite crystals requires charge compensation by another lattice defect. The trivalent dopants  $L^{3+}$  ( $\text{Sc}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{La}^{3+}$ ) and tetravalent dopants  $M^{4+}$  ( $\text{Hf}^{4+}, \text{U}^{4+}, \text{Th}^{4+}$ ) enter in the  $AB\text{O}_3$  perovskite by the process of the substitution at either  $A^{2+}$  or  $B^{4+}$  positions. The compensation of an excess negative charge on the  $B$ -site substituted by  $L^{3+}$  ion is accomplished by formation of half the amount of oxygen vacancies  $V_O''$  (see equation 7 below). In the case of formation of the excess

positive charge on  $A$ -site the compensations by cationic  $V_A''$  (8, 10) and  $V_B'''$  (11, 12) vacancies should be taken into account in appropriate proportions. The tetravalent impurities incorporate into the  $B$  positions without any charge compensation (2 and 9). Simultaneous incorporation of  $Na^+$  and the trivalent ion on the  $A$ -sites (13) and a self-compensation mechanism for trivalent ions (14) were also considered. These processes are described in the conventional Kröger-Vink notations (see Appendix) by the following reactions:



The energies of these reactions were evaluated by combining the appropriate defect and lattice energy terms. Such an approach provides useful systematic guide to the relative energies for different dopant species on the same site. For the calculations the pair ionic potentials of simple oxides from [15] were used and the defect energies were calculated by the Mott-Littleton approach. The lattice energies of oxides were calculated by the atomistic method, besides  $Na_2O$ , which lattice energy was calculated from Born-Haber cycle [16]. The resulting solution energies are presented in Table 4.

On Fig. 3 the dopant solution energies are presented as linear functions of the squared size mismatch parameter  $\delta_R^2$  calculated by the following equation [22–24]:

$$\delta_R^2 = (\Delta R / R)^2 = \left( \frac{r_h - r_d}{R} \right)^2, \quad (15)$$

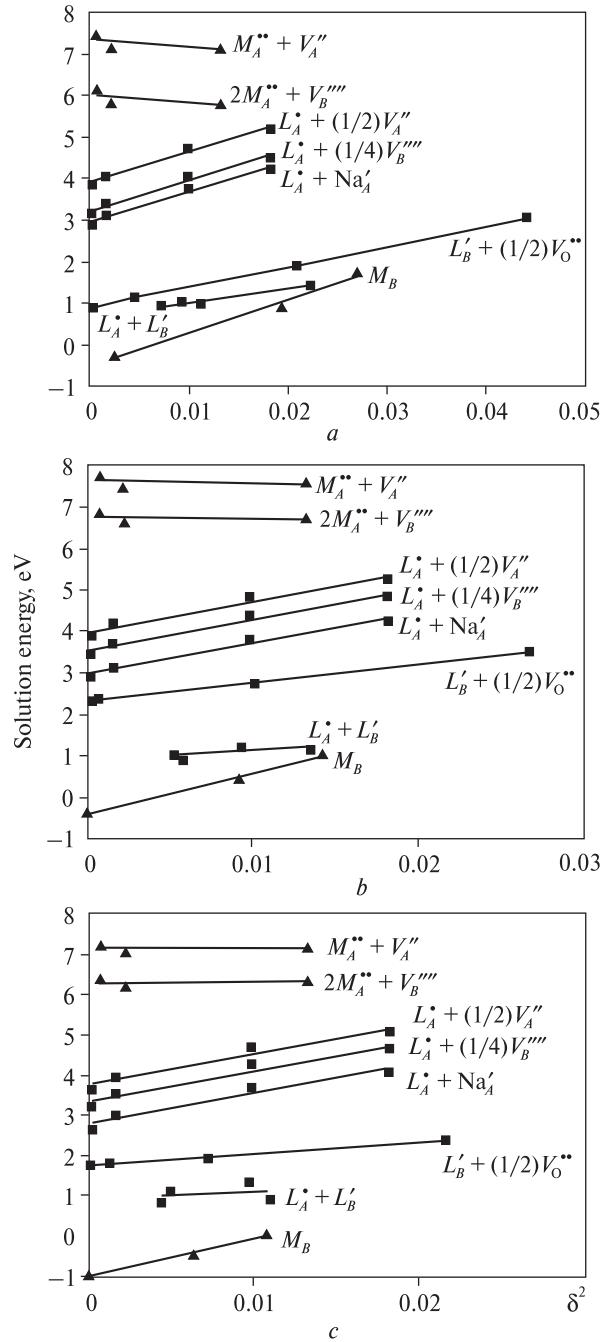


Fig. 3. Trivalent (squares) and tetravalent (triangles) dopant solution energies for  $CaTiO_3$  (a),  $CaSnO_3$  (b) and  $CaZrO_3$  (c) host lattices as a function of size mismatch parameter  $\delta^2$

where  $r_h$  is a radius of a cation in the host lattice ( $B^{4+}$  and  $Ca^{2+}$ ),  $r_d$  is a dopant ionic radius,  $R$  is a mean distance between host ion and oxygen, i. e. sum of their ionic radii. The values of ionic radii were taken from [21], in the case of incorporation into  $B$  position the dopant ionic radii correspond to 6-fold coordination, and into  $A$  position — to 8-fold coordination.

**Table 4.** Dopant solution energies for  $\text{CaSnO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$ , eV

	$L'_B + (1/2) V_O^{''}$	$L_A^* + (1/2) V_A^{''}$	$L_A^* + (1/4) V_B^{''''}$	$L_A^* + L'_B$	$L_A^* + \text{Na}'_A$
$\text{CaSnO}_3$					
Sc <sup>3+</sup>	1.50	4.55	4.05	0.43	3.51
Y <sup>3+</sup>	1.99	4.07	3.57	0.44	3.03
Cr <sup>3+</sup>	1.46	5.08	4.57	0.68	4.04
Fe <sup>3+</sup>	1.38	4.91	4.40	0.55	3.86
La <sup>3+</sup>	2.79	3.97	3.47	0.79	2.93
	$M_B$	$M_A^{''} + V_A^{''}$	$2M_A^{''} + V_B^{''''}$		
Hf <sup>4+</sup>	-1.92	7.14	6.13	—	—
U <sup>4+</sup>	-1.03	7.45	6.44	—	—
Th <sup>4+</sup>	-0.39	7.72	6.71	—	—
	$L'_B + (1/2) V_O^{''}$	$L_A^* + (1/2) V_A^{''}$	$L_A^* + (1/4) V_B^{''''}$	$L_A^* + L'_B$	$L_A^* + \text{Na}'_A$
$\text{CaTiO}_3$					
Sc <sup>3+</sup>	3.67	4.53	3.84	1.89	3.53
Y <sup>3+</sup>	1.45	4.10	3.41	0.57	3.10
Cr <sup>3+</sup>	0.06	5.02	4.33	0.33	4.02
Fe <sup>3+</sup>	0.05	4.91	4.22	0.27	3.91
La <sup>3+</sup>	2.78	4.07	3.39	1.22	3.07
	$M_B$	$M_A^{''} + V_A^{''}$	$2M_A^{''} + V_B^{''''}$		
Hf <sup>4+</sup>	-1.84	7.04	5.67	—	—
U <sup>4+</sup>	-0.38	7.59	6.21	—	—
Th <sup>4+</sup>	0.45	7.85	6.47	—	—
	$L'_B + (1/2) V_O^{''}$	$L_A^* + (1/2) V_A^{''}$	$L_A^* + (1/4) V_B^{''''}$	$L_A^* + L'_B$	$L_A^* + \text{Na}'_A$
$\text{CaZrO}_3$					
Sc <sup>3+</sup>	0.79	4.13	3.90	0.48	3.31
Y <sup>3+</sup>	0.80	3.65	3.43	0.24	2.84
Cr <sup>3+</sup>	0.89	4.57	4.35	0.75	3.76
Fe <sup>3+</sup>	0.77	4.39	4.16	0.60	3.57
La <sup>3+</sup>	1.56	3.43	3.20	0.51	2.61
	$M_B$	$M_A^{''} + V_A^{''}$	$2M_A^{''} + V_B^{''''}$		
Hf <sup>4+</sup>	-2.46	6.03	5.57	—	—
U <sup>4+</sup>	-1.81	6.22	5.77	—	—
Th <sup>4+</sup>	-1.26	6.47	6.02	—	—

#### 4. Discussion and conclusions

Examination of the results reveals several key points. The ionic model used in present work reproduces the structural properties of  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaSnO}_3$  and  $\text{CaZrO}_3$  well. Nevertheless, the calculated bulk moduli of these crystals are higher than the observed ones. This fact can be explained by rigidity of the interatomic potentials in the ionic model. The good agreement of calculated entropies of the investigated perovskites with available experimental data has been achieved by em-

ployment of the shell model for all types of ions in the host lattice. This result displays that such a model can be used in further calculation of thermodynamic properties of solid solutions of these components.

The calculated properties of pure crystals are quite similar to the results of recent theoretical investigations for  $\text{CaTiO}_3$  [1, 17] and  $\text{CaZrO}_3$  [5]. The convergence of the calculated cell volumes of  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{CaZrO}_3$  with experimental data is better than for previous investigations [1, 5]. However,

## APPENDIX

## Energies of Frenkel and Schottky defects (eV/defect)

Defect notation		$\text{CaSnO}_3$	$\text{CaTiO}_3$	$\text{CaZrO}_3$	Calculation [4]
$A$ , Frenkel	$\text{Ca}_A^X \rightarrow V_A^{''} + \text{Ca}_i^{''''}$	4.84	4.98	4.04	4.21
$B$ , Frenkel	$B_B^X \rightarrow V_B^{''''} + B_i^{''''''}$	11.31	13.02	12.35	9.10
O, Frenkel	$\text{O}_O^X \rightarrow V_O^{''''} + O_i^{''''''}$	4.31	4.34	4.15	2.63
Full Shottky	$\text{Ca}_A^X + B_B^X + 3\text{O}_O^X \rightarrow V_A^{''} + V_B^{''''} + 3V_O^{''''} + \text{CaBO}_3$	4.53	3.55	4.02	2.22
$A$ , Shottky	$\text{Ca}_A^X + \text{O}_O^X \rightarrow V_A^{''} + V_O^{''''} + \text{CaO}$	4.11	3.42	3.50	1.26
$B$ , Shottky	$B_B^X + 2\text{O}_O^X \rightarrow V_B^{''''} + 2V_O^{''''} + \text{BO}_2$	5.17	3.98	4.52	3.09

## Energy of formation of the point defects (eV/defect)

Defect notation		$\text{CaSnO}_3$	$\text{CaTiO}_3$	$\text{CaZrO}_3$
Ca, vacancy	$V_A^{''}$	23.31	22.60	22.94
$B$ , vacancy	$V_B^{''''}$	84.14	85.56	81.82
O1, vacancy	$V_{O1}^{''''}$	20.94	20.26	20.07
O2, vacancy	$V_{O2}^{''''}$	20.98	20.39	20.47
Ca, interstitial	$\text{Ca}_i^{''''}$	-13.64	-12.63	-14.86
$B$ , interstitial	$B_i^{''''''}$	-61.52	-59.51	-57.12
O, interstitial	$O_i^{''''}$	-12.31	-11.58	-11.78

the overestimation of the bulk modulus of  $\text{CaTiO}_3$  is much lower in [1], than in our calculation.

The calculated energies of intrinsic atomic defects indicate that Schottky-type defects are much more favorable than Frenkel-type defects in this type of crystals. This result is in agreement with previous calculations. The prediction of the enthalpies of mixing of the  $\text{CaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ,  $\text{CaZr}_{1-x} \times \text{Sn}_x\text{O}_3$  and  $\text{CaSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  solid solutions fully correlates with the mismatch of sizes of substituting ions.

According to our calculation (Table 4 and Fig. 3), the lowest solution energies of the trivalent dopants correspond to cases of their incorporation on the  $B$  sites of the host crystal lattice and of their self-compensation by simultaneous incorporation on  $A$ - and  $B$ -sites. Thus, these processes are supposed to be the most energetically favorable. The most likely way of incorporation of the trivalent impurities on the Ca site is achieved by simultaneous substitution of another  $A^{2+}$  site by  $\text{Na}^+$  ion. Such compensation mechanism occurs widely in natural processes. The compensation of an excess positive charge on the  $A$ -site by formation of  $V_B^{''''}$  and  $V_A^{''}$  vacancies is not so favorable. As seen from Table 4 and Fig. 3, the solution energies

are closely correlated with the size mismatch between a dopant ion and the host  $\text{Ca}^{2+}$  or  $B^{4+}$  ions.

The most favorable way of incorporation of the tetravalent ions  $M^{4+}$  is an isovalent substitution of  $B^{4+}$  ion. Their incorporation into the  $A$  positions accomplished by charge compensation with  $V_B^{''''}$  and  $V_A^{''}$  vacancies is much less preferable. According to our calculations, the solution energies of  $M \rightarrow B$  substitutions are in direct relation with the size mismatch of the corresponding ions. However, the energies of Ca substitution by  $M^{4+}$  have a negative relation with their radii values. As can be seen from Fig. 3, the dependencies of  $E(\delta^2)$  for the isovalent  $M^{4+} \rightarrow B^{4+}$  substitutions do not come to 0 at  $\delta = 0$ , but the value of  $E(\delta = 0)$  equals approximately from -0.5 to -1.0 eV. The latter is likely an estimate of an energy expense at the transition of fluorite-type oxides  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{UO}_2$  and  $\text{ThO}_2$  with 8-fold coordination to 6-fold coordination in the final perovskite structure. Challenging future tasks of our investigations are attempts 1) to estimate dopant concentrations in dependence on the charge compensation way, 2) to calculate pair associates and more complicated clusters formation, 3) to predict temperature and pressure phase transitions, etc.

## LITERATURE

1. Bassoli M., Buscaglia M.T., Bottino C. et al. Defect chemistry and dielectric properties of  $\text{Yb}^{3+} : \text{CaTiO}_3$  perovskite // J. Appl. Phys. — 2008. — **103**, No 1. — P. 014104—014114.
2. Buckingham R.A. The Classical Equation of State of Gaseous Helium, Neon and Argon // Proc. Roy. Soc. London A. — 1938. — **168**, No 933. — P. 264—283.
3. Buttner R.H., Maslen E.N. Electron difference density and structural parameters in  $\text{CaTiO}_3$  // Acta Crystallogr. C. — 1992. — **48**, No 5. — P. 644—649.

4. Davies R.A., Islam M.S., Gale J.D. Dopant and Proton Incorporation in Perovskite-Type Zirconates // *Sol. St. Ionics.* — 1999. — **126**, No 4. — P. 323—335.
5. Davies R.A., Islam M.S., Chadwick A.V., Rush G.E. Cation Dopant Sites in the  $\text{CaZrO}_3$  Proton Conductor : A Combined EXAFS and Computer Simulation Study // *Ibid.* — 2000. — **130**, No 2. — P. 115—122.
6. Dick G.B., Overhauser A.W. Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals // *Phys. Rev.* — 1958. — **112**, No 1. — P. 90—103.
7. Gale J.D., Rohl A.L. The general lattice utility program (GULP) // *Mol. Simul.* — 2003. — **29**, No 5. — P. 291—341.
8. Galuskin E.V., Gazeev V.M., Armbruster Th. et al. Lakkargiite  $\text{CaZrO}_3$  — a new mineral of the perovskite group from the North Caucasus, Kabardino-Balkaria, Russia // *Amer. Miner.* — 2008. — **93**, No 12. — P. 1903—1910.
9. Khan M.S., Islam M.S., Bates D.R. Cation Doping and Oxygen Diffusion in Zirconia : A Combined Atomistic Simulation and Molecular Dynamics Study // *J. Mater. Chem.* — 1998. — **8**, No 10. — P. 2299—2307.
10. Koopmans H.J.A., van de Velde G.M.H., Gellings P.J. Powder neutron diffraction study of the perovskites  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{CaZrO}_3$  // *Acta Crystallogr. C.* — 1983. — **39**, No 10. — P. 1323—1325.
11. Krayzman V., Levin I., Woicik J.C. et al. Effects of local atomic order on the pre-edge structure in the Ti K x-ray absorption spectra of perovskite  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  // *Phys. Rev. B.* — 2006. — **74**, No 22. — P. 224104—224131.
12. Kröger F.A., Vink H.J. Relations between concentrations of imperfections in crystalline solids // *Solid State Physics* / Ed. F. Seitz, D. Turnbull. — New York : Acad. Press, 1956. — Vol. 3. — P. 307—435.
13. Leonenko E.V. Atomistic computer modeling of  $\text{TiO}_2$ — $\text{SnO}_2$  solid solutions : Master's thesis. — Moscow : Moscow State Univ., 2008. — 73 p.
14. Levin I., Cockayne E., Lufaso M.W. et al. Local Structures and Raman Spectra in the  $\text{Ca}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  Perovskite Solid Solutions // *Chem. Mater.* — 2006. — **18**, No 3. — P. 854—860.
15. Lewis G.V., Catlow C.R.A. Potential models for ionic oxides // *J. Phys. C.* — 1985. — **18**, No 6. — P. 1149—1161.
16. Lide D.R. The CRC Handbook of Chemistry and Physics, 73rd special student edition. — Boca Raton : CRC Press, 1994. — 2472 p.
17. Mather G.C., Islam M.S., Figueiredo F.M. Atomistic study of a  $\text{CaTiO}_3$ -based mixed conductor : Defects, nanoscale clusters, and oxide-ion migration // *Adv. Func. Mater.* — 2007. — **17**, No 6. — P. 905—912.
18. Minervini L., Grimes R.W., Sickafus K.E. Disorder in Pyrochlore Oxides // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2000. — **83**, No 8. — P. 1873—1878.
19. Mott N.F., Littleton M.J. Conduction in polar crystals. I. Electrolytic conduction in solid salts // *Trans. Faraday Soc.* — 1938. — **34**. — P. 485—499.
20. Ross N.L., Angel R.J., Kung J., Chaplin T.D. Elastic Properties of Ca-perovskites // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* — 2002. — **718**. — P. 115—119.
21. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* — 1976. — **32**, No 2. — P. 751—767.
22. Urusov V.S. Crystal chemical and energetic characterization of solid solution // *Adv. Phys. Geochem.* — 1992. — **10**, No 6. — P. 162—193.
23. Urusov V.S. Comparison of semi-empirical and ab-initio calculations of the mixing properties of MO-M' O solid solutions // *J. Solid State Chem.* — 2000. — **153**, No 2. — P. 357—364.
24. Urusov V.S. The phenomenological theory of solid solutions // *Solid solutions in silicate and oxide systems. EMU Notes in Mineralogy.* — Budapest : Eotvos Univ., 2001. — **3**. — P. 121—153.
25. Vegas A., Vallet-Reg M., Gonzales-Calbet J.M., Alario-Franco M.A. The  $\text{ASnO}_3$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) perovskites // *Acta Crystallogr. B.* — 1986. — **42**, No 2. — P. 167—172.
26. Woodward P.M. Octahedral Tilting in Perovskites. I. Geometrical Considerations II. Structure Stabilizing Forces // *Ibid.* — 1997. — **53**, No 1. — P. 44—66.
27. Yashima M., Ali R. Structural Phase Transition and Octahedral Tilting in the Calcium Tinanate Perovskite  $\text{CaTiO}_3$  // *Sol. St. Ionics.* — 2009. — **180**, No 1. — P. 120—126.
28. Zelezny V., Limonov M.F., Usvyat D. et al. Soft-mode behavior of incipient ferroelectric perovskite  $\text{CaTiO}_3$  // *Ferroelectrics.* — 2002. — **272**, No 1. — P. 113—118.

Received 12.01.2012

*B.C. Урусов, Е.В. Леоненко*

**АТОМИСТИЧЕСКОЕ КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРОВСКИТОВ  $ABO_3$  ( $A = \text{Ca}; B = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Sn}$ ): КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, СОБСТВЕННЫЕ ДЕФЕКТЫ И ОБРАЗОВАНИЕ ПРИМЕСЕЙ**

Проведено моделирование структурных и термодинамических свойств сложных оксидов с ромбической перовскитовой структурой  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  и  $\text{CaSnO}_3$ . Для расчетов использовали метод атомистических парных потенциалов в ионном приближении. Результаты моделирования структурных свойств хорошо согласуются с экспериментальными данными и предыдущими вычислениями, в то время как вычисленные значения модулей упругости завышены относительно экспериментальных. Вычисленные значения энтропии для комнатной температуры хорошо согласуются с экспериментальными данными для  $\text{CaTiO}_3$  и  $\text{CaZrO}_3$ . Впервые для этих трех оксидов проведены расчеты энтропии в температурном диапазоне 300—1800 К. Результаты согласуются с экспериментальными данными для  $\text{CaTiO}_3$ . С помощью метода Мотта-Литтлтона вычислены значения энергии образования изолированных собственных точечных дефектов в этих кристаллах. Для всех трех перовскитовых структур наиболее энергетически выгодным является Ca—O дефект Шоттки. Значения энергии смешения при изовалентном вхождении четырехвалентных ионов ( $\text{Zr}^{4+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Hf}^{4+}, \text{U}^{4+}, \text{Th}^{4+}$ ) в  $\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,

$CaSnO_3$  получены в приближении бесконечного разбавления. На основе этих данных были вычислены значения энталпии смешения протяженных бинарных твердых растворов  $CaZrO_3$  —  $CaTiO_3$ ,  $CaTiO_3$  —  $CaSnO_3$ ,  $CaSnO_3$  —  $CaZrO_3$ . Проведено моделирование вхождения изолированных трехвалентных ( $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ) и четырехвалентных ( $Hf^{4+}$ ,  $U^{4+}$ ,  $Th^{4+}$ ) примесей в позиции  $A$  и  $B$  ( $A = Ca, B = Zr, Ti, Sn$ ) для всех трех перовскитов. Согласно расчетам, наиболее энергетически выгодным механизмом вхождения трехвалентных примесей  $M^{3+}$  является одновременное замещение ионов в позициях  $A$  и  $B$  перовскитовой структуры. Наиболее выгодный путь вхождения четырехвалентных ионов  $M^{4+}$  — изовалентное замещение иона  $B^{4+}$ .

*B.C. Урусов, Є.В. Леоненко*

**АТОМІСТИЧНЕ КОМП'ЮТЕРНЕ  
МОДЕЛЮВАННЯ ПЕРОВСЬКІТІВ  $ABO_3$   
( $A = Ca; B = Zr, Ti, Sn$ ): КРИСТАЛІЧНА  
СТРУКТУРА, ВЛАСНІ ДЕФЕКТИ  
І УТВОРЕННЯ ДОМІШОК**

Проведено моделювання структурних і термодинамічних властивостей складних оксидів з ромбічною перовськітовою структурою  $CaZrO_3$ ,  $CaTiO_3$  і  $CaSnO_3$ . Для розрахунків використовували метод атомістичних парних потенціалів у іонному наближенні. Результати моделювання структурних властивостей доб-

ре узгоджуються з експериментальними даними і попередніми обчисленнями, тоді як обчисленні значення модулів пружності завищені щодо експериментальних. Обчисленні значення ентропії для кімнатної температури добре узгоджуються з експериментальними даними для  $CaTiO_3$  і  $CaZrO_3$ . Вперше для цих трьох оксидів проведенні розрахунки ентропії в температурному діапазоні 300—1800 К. Результати узгоджуються з експериментальними даними для  $CaTiO_3$ . За допомогою методу Мотта-Літтлтона були обчислені значення енергії утворення ізольованих власних точкових дефектів в цих кристалах. Для всіх трьох перовськітових структур найбільш енергетично вигідним є  $Ca-O$  дефект Шоттки. Значення енергії зміщення за ізовалентного вхождження чотиривалентних іонів ( $Zr^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Hf^{4+}$ ,  $U^{4+}$ ,  $Th^{4+}$ ) у  $CaZrO_3$ ,  $CaTiO_3$ ,  $CaSnO_3$  отримані в наближенні несікінченного розбавлення. На основі цих даних були обчислені значення енталпії зміщення протяжних бінарних твердих розчинів  $CaZrO_3$  —  $CaTiO_3$ ,  $CaTiO_3$  —  $CaSnO_3$ ,  $CaSnO_3$  —  $CaZrO_3$ . Проведено моделювання вхождения ізольованих тривалентних ( $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ) і чотиривалентних ( $Hf^{4+}$ ,  $U^{4+}$ ,  $Th^{4+}$ ) домішок в позиції  $A$  і  $B$  ( $A = Ca, B = Zr, Ti, Sn$ ) для всіх трьох перовськітів. Згідно розрахункам, найбільш енергетично вигідним механізмом вхождения тривалентних домішок  $M^{3+}$  є одночасне заміщення іонів в позиціях  $A$  і  $B$  перовськітової структури. Найвигідніший шлях вхождения чотиривалентних іонів  $M^{4+}$  — ізовалентне заміщення іона  $B^{4+}$ .

УДК 553.495:549.514.81

**Т.Н. Лупашко, Е.А. Ильченко,  
Л.С. Дерский, А.М. Калиниченко, Н.Н. Багмут, Д.Н. Щербак**

Інститут геохімії, минералогії і рудообразування ім. Н.П. Семененка НАН України  
03680, г. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладина, 34  
E-mail: Ilchenko@igmof.gov.ua

## ПРЕОБРАЗОВАННЯ СТРУКТУРИ ЦИРКОНА В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ РЕДКОМЕТАЛЛЬНЫХ МЕТАСОМАТИТОВ ЖЕЛТОРЕЧЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, УКРАИНСКИЙ ЩИТ (ПО ДАННЫМ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И СПЕКТРОСКОПИИ)

Выполнено исследование примесных и собственных дефектов структуры циркона Желтореченского месторождения редкометалльных (U, Zr, REE, Hf, Sc, V) руд с применением методов фотолюминесценции, электронного парамагнитного резонанса, ядерного магнитного резонанса и инфракрасной спектроскопии. Для разных генераций циркона, сформированных в ходе эволюции гидротермально-метасоматического процесса, установлены изменения в состоянии кристаллической структуры (степени кристалличности, составе и концентрациях собственных и примесных дефектов) и выявлена закономерная связь с условиями их образования (преобразования). Наиболее высокие дефектность структуры и интенсивность гидратации аморфизованных участков свойственны малакону, главному циркониевому минералу месторождения.

**Введение.** Первые промышленные запасы урановых руд в Украине связаны с открытием в середине прошлого века в железистых толщах Криворожья Желтореченского месторождения ураноносных альбититов, уникального по комплексному составу редких (Zr, V) и редкоземельных (REE, Sc) элементов в сочетании с разнообразной урановой минерализацией (уранинит, браннерит, настуртан, коффинит и др.). Его детальному и всестороннему изучению посвящен целый ряд научных статей и монографий [1—4, 7, 10, 11, 16, 20, 26 и др.], но вопросы источника рудных компонентов до сих пор окончательно не решены и во многом дискуссионны. В связи с тем, что данный генетический тип месторождений имеет большое промышленное значение, продолжение научных исследований, проводимых с целью накопления новых экспериментальных данных для генетико-информационного анализа закономерностей формирования редкоме-

талльной минерализации, весьма актуально и сегодня [3, 7 и др.].

**Цель работы** — исследование кристаллохимических особенностей циркона — значимого рудного и характерного акцессорного минерала этого месторождения, с помощью методов фотолюминесценции (ФЛ), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и инфракрасной (ИК) спектроскопии. Большой интерес к исследованию реальной структуры циркона с разной степенью метамиктности кристаллов методами люминесценции и спектроскопии вызван высокой генетической информативностью его минералогических и спектроскопических свойств [8, 14, 17, 18, 23, 30, 36 и др.] и широким его распространением в породах разного состава и происхождения.

Желтореченское редкометалльное месторождение [1—4, 7, 10 и др.] приурочено к Криворожско-Кременчугской металлогенической зоне, сформированной в краевой части Среднеприднепровского геоблока Украинского щита (УЩ). Основная рудоконтролирую-

© Т.Н. ЛУПАШКО, Е.А. ИЛЬЧЕНКО,  
Л.С. ДЕРСКИЙ, А.М. КАЛИНИЧЕНКО,  
Н.Н. БАГМУТ, Д.Н. ЩЕРБАК, 2012

щая структура месторождения — узкая синклинальная складка с вертикальным падением осевой поверхности, разбитая на блоки продольными и диагональными разрывами. Месторождение слабоэродированное, локализовано в метаморфических породах криворожской серии — в сланцевых и железисто-кремнистых горизонтах саксаганской свиты (нижние горизонты месторождения), доломитовых и кварцевых горизонтах гданцевской свиты (верхние горизонты). Вариации в составе метасоматитов обусловлены разнообразием исходных пород и интенсивностью их переработки в зависимости от проявлений разных стадий гидротермально-метасоматического процесса — натриевой щелочной, карбонатно-натриевой и карбонатной. Так, биотитовые сланцы саксаганской свиты преобразованы в альбититы с эгирином и щелочными амфиболами, браннеритом, уранинитом и настуритом; железисто-кремнистые породы — в эгирииты, магнетит-рибекитовые, мартит-карбонатные метасоматиты с ураннитом. С доломитами и кварцитами гданцевской свиты связаны альбититы, рибекит-акмитовые, рибекит-акмит-карбонатные, рибекит-тремолит-карбонатные и другие метасоматиты. Интенсивное развитие стадий натриево-карбонатного и карбонатного метасоматоза привело к замещению в них доломита тальком и кальцитом с последующим образованием тальк-карбонатных пород. К их линейно вытянутым послойным зонам расслоения и дробления приурочены пласто-, столбо- и линзообразные залежи урансодержащих малакон-апатитовых руд. Металлогеническая специализация редкометалльных метасоматитов нижних и верхних горизонтов месторождения — урановая и уран-ванадиевая соответственно.

В редкометалльных метасоматитах Желтореченского месторождения присутствуют циркон и малакон. Прозрачные светло-розовые и бесцветные короткопризматические и дипирамидальные кристаллы циркона размером от 0,5 до 0,1–0,25 мм образуют редкую вкрапленность и гнезда в альбититах с эгирином и щелочными амфиболами нижних горизонтов месторождения. Эти породы также часто содержат непрозрачные желто-бурые и коричневые кристаллы малаконизированного циркона, для которых отмечается наличие ядер, ноздреватая поверхность и округление граней.

В тальк-карбонатных метасоматитах верхних горизонтов месторождения аморфная разновидность циркона — малакон преобладает над редкими идиоморфными и в разной степени метамиктизованными кристаллами циркона и образует гнездообразные скопления и прожилковые выделения. Малакон чаще встречается в виде индивидов изометричного облика размером от 0,05 до 0,1 мм, иногда представлен зональными полуразрушенными кристаллами короткопризматического и дипирамидального габитуса размером 0,1–0,5 мм. Для последних характерно наличие деформационных и коррозионных микроструктур, а также проявление вторичной блочности. Малакон светло-серый, бурый или красноватобурый. Буровато-кирлично-красный цвет его индивидам придает рассеянный пылевидный гематит, покрывающий их тонкими пленками или выполняющий микротрешины хрупких деформаций.

**Образцы и методы исследования.** Исследования проводились для мономинеральной фракции (<0,5 мм) малакона (пр. 12769/266,5), выделенной из технологической пробы урансодержащей малакон-апатитовой руды в зоне дробления тальк-карбонатных метасоматитов верхних горизонтов месторождения. Заметим, что ранее эта репрезентативная пробы малакона как эталонная использовалась для определения абсолютного возраста, который составил  $1770 \pm 50$  млн лет и оказался весьма близким к датировкам настурита (пр. 12769/1245) —  $1785 \pm 20$  млн лет, распространенного в альбититах нижних горизонтов [2, 3, 20].

С помощью микрорентгеноспектрального анализа в химическом составе малакона установлены [3] следующие компоненты, %:  $\text{UO}_2$  — 0,42;  $\text{ThO}_2$  — 0,01;  $\text{Y}_2\text{O}_3$  — 0,36;  $\Sigma \text{TR}_2\text{O}_3$  — 1,46;  $\text{ZrO}_2$  — 63,39;  $\text{CaO}$  — 1,79;  $\text{PbO}$  — 0,21.

Предполагая однородный состав исследуемой пробы малакона, авторы планировали провести его комплексное целенаправленное изучение с привлечением перечисленных выше методов, т. е. примесные и собственные дефекты изучить методами ФЛ и ЭПР, степень кристалличности и фазовый состав — методами ЭПР, ЯМР и ИК-спектроскопии, а содержание протонов изоморфных OH-групп и молекулярной воды — методом ЯМР. Но при первом же визуальном просмотре пробы под бинокуляром на фоне преимущественно содержания изометричных с выпуклыми и

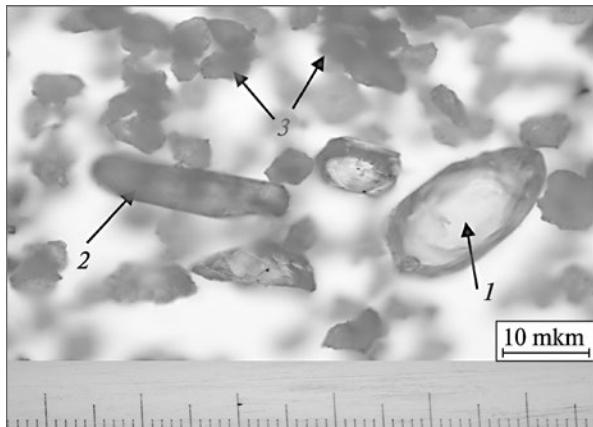


Рис. 1. Полнокристаллический циркон (1), полуметамиктный циркон (2) и малакон (3)

Fig. 1. Holocrystalline zircon (1), partly metamict zircon (2) and malakon (3)

искривленными гранями и раковистым изломом зерен малакона в ней в небольшом количестве были выявлены прозрачные идиоморфные или в разной мере замутненные со сглаженными гранями короткопризматические кристаллы циркона. Особенно четко индивиды циркона и малакона различаются между собой под люминесцентным микроскопом: ФЛ циркона — бело-розовая, светло-желтая и желто-коричневая, а малакона — зеленая, зеленовато-голубая или голубая. Дальнейший детальный анализ морфологических очертаний, визуальной окраски и прозрачности кристаллов циркона и зерен малакона в сочетании с установленными для них параметрами ФЛ (конфигурация спектров, цвет и яркость излучения) позволил выделить в исследуемой пробе кристаллические циркон-I и циркон-II (<1 %), метамиктизованный циркон-III (~10 %), малакон-I и малакон-II (~90 %). Поэтому поставленные перед авторами задачи несколько усложнились: используя разное сочетание методов ФЛ, радио- и ИК-спектроскопии при исследовании отдельных разновидностей циркона, установленных в пробе, получить наиболее полную информацию о состоянии их кристаллической структуры (степени кристалличности, составе и концентрациях собственных и примесных дефектов), выявить и проанализировать закономерную связь с условиями образования (или преобразования).

Учитывая ограниченное количество некоторых из выделенных разновидностей минерала, материал пробы для исследования был

распределен следующим образом. ФЛ-свойства циркона и малакона изучали для отдельных индивидов всех их разновидностей. Метод ЭПР использован при исследованиях кристаллического циркона (циркон-I + циркон-II) и малакона (смесь зерен малакона-I и II с ФЛ разного цвета). Заметим, что выделить под люминесцентным микроскопом необходимое количество циркона-I и циркона-II, а также малакона-I и малакона-II для ЭПР-исследований оказалось невозможным: первых — из-за ничтожно низкого содержания кристаллов, а вторых — из-за малого размера зерен (0,1—0,2 мм). По этой же причине с помощью метода ИК-спектроскопии изучали смесь зерен малакона-I—II. Для ИК-спектроскопического исследования, кроме того, были отобраны коричневые непрозрачные кристаллы метамиктного циркона-III. Методом ЯМР, требующим большой навески вещества, была исследована усредненная валовая пробы (малакон + циркон).

В связи с тем, что в ИК-спектрах малакона был обнаружен дублет полос поглощения кварца, а ранее [12] в ЭПР-спектре малакона также отмечалось наличие сигнала от центра "кварцевого типа" с параметрами, близкими к таковым для  $E_1'$ -центра в кварце и стеклообразной фазе  $\text{SiO}_2$ , методом ЭПР для сравнения изучались парамагнитные центры в кварце. Для этой цели был взят образец кварца из грейзенов Пержанского бериллиевого месторождения (Волынский блок, УЩ), ассоциирующий с урансодержащим флюоритом [34].

Отметим, что в данной работе авторы не ставили перед собой задачу обсуждения моделей примесных и собственных центров в цирконе и кварце, зафиксированных методами ФЛ и ЭПР, так как они с достаточно большой достоверностью описаны в цитируемой литературе.

Спектры ФЛ индивидуальных кристаллов (зерен) циркона (малакона), исходных и прокаленных на воздухе при 1173 К в течение 20 и 60 мин, регистрировали в диапазоне 400—700 нм на люминесцентном микроскопе "Люмам-1" с монохроматором МУМ-1 (дифракционная решетка 600 штр/мм).

ИК-спектры исходного и отожженного (1173 К, 60, 180 мин) циркона и малакона получены на спектрометре UR-20 в диапазоне 400—1400  $\text{cm}^{-1}$  с использованием стандартной методики таблеток с KBr (0,7 мг образца на 150 мг KBr).

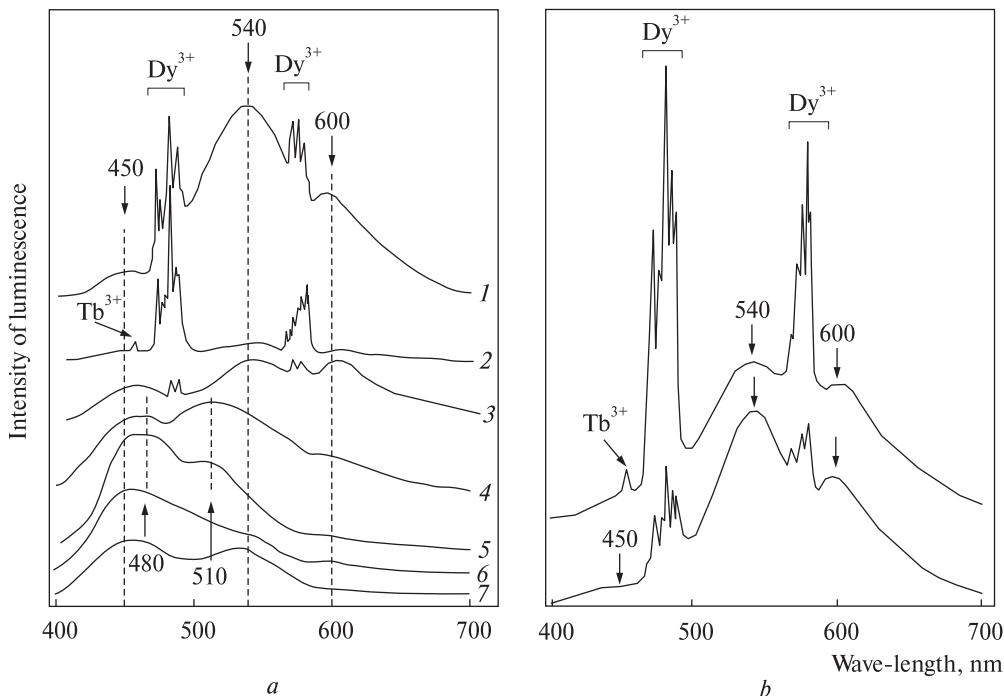


Рис. 2. Спектры ФЛ циркона (300 К) из: а — урансодержащей малакон-апатитовой руды в тальк-карбонатных метасоматитах Желтореченского месторождения: циркон с совершенной структурой: 1 — циркон-I, 2 — циркон-II; метамиктный циркон: 3 — циркон-III; малакон: 4 — малакон-I с зеленой ФЛ, 5 — малакон-Ia с зеленовато-голубой ФЛ, 6 — малакон-II с голубой ФЛ, 7 — малакон, облученный рентгеном (60 мин) после отжига (1173 К, 20 мин); б — эгирин-амфиболовых метасоматитов Катугинского Nb-Ta-Zr-TR месторождения (Россия)

Fig. 2. Photoluminescence spectra of zircon (300 K) from: a — uranium-containing malaconapatite ore in talk-carbonate metasomatites of Jeltorechensk deposit: zircon with perfect structure: 1 — zircon-I, 2 — zircon-II; metamict zircon: 3 — zircon-III; malacon: 4 — malacon-I with green PhL, 5 — malacon-Ia with a greenish-blue PhL, 6 — malacon-II with blue PhL, 7 — X-ray irradiated after annealing (1173 K, 20 min) malacon (60 min); b — aegirin-amphibol metasomatites of Katugin Nb-Ta-Zr-TR deposit (Russia)

ЭПР-спектры порошковых образцов циркона, малакона и кварца (навеска 5, 20 и 20 мг соответственно) записаны на серийном спектрометре трехсантиметрового диапазона "РЭ-1306" (эталон — сигнал от иона Mn<sup>2+</sup> в кристалле MgO) при разных значениях СВЧ-мощности.

ЯМР-спектры (*MAS* на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>29</sup>Si; спектрометр *Avance-400*, *Bruker*, частота вращения 5 кГц) сняты для исходного и отожженного в температурном интервале 300—1123 К (по 20 мин) порошкового образца валовой пробы (циркон + малакон, навеска 200 мг).

Все исследования проведены при комнатной температуре.

**Результаты эксперимента. Фотолюминесценция и ИК-спектроскопия.** Прозрачные светло-розовые или бесцветные кристаллы циркона-I и циркона-II и их осколки наименее распространены в исследуемой пробе (единичные индивиды) (рис. 1). Их спектр ФЛ состоит из широких бесструктурных полос излучения

собственных дефектов кремнекислородных тетраэдров примесно-вакансационной природы (типа [SiO<sub>m</sub>]<sup>n-</sup>) и линий излучения примесных ионов REE. Четкая структура линий REE, одинаковых по интенсивности в спектрах исходных и отожженных кристаллов, указывает на высокую степень кристалличности циркона-I и циркона-II (рис. 2, а).

Кристаллы циркона-I люминесцируют ярким светло-желтым цветом. В спектрах ФЛ (рис. 2, а, I) зафиксированы три интенсивные полосы излучения с  $\lambda_{max} = 450, 540$  и  $600$  нм с соотношением значений интенсивности —  $I_{450} < I_{540} > I_{600}$  нм. Согласно литературным данным [8, 9, 24, 25], за полосу 450 нм отвечают центры SiO<sub>4</sub><sup>3-</sup> с зарядовой компенсацией за счет OH-групп (условно обозначим их как центры SiO<sub>4</sub><sup>3-</sup>·OH<sup>-</sup>); 540 — центры SiO<sub>2</sub><sup>-</sup> (ди-вакансия кислорода) и 600 — SiO<sub>3</sub><sup>3-</sup> (вакансия кислорода). Линии излучения в области 470—490 (электронный переход  $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ ) и 565—582 нм ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ ) связаны с ионами Dy<sup>3+</sup>.

Цвет ФЛ циркона-II — яркий бело-розовый. Спектры ФЛ этого циркона составляют слабоинтенсивные полосы излучения центров  $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$ ,  $\text{SiO}_2^-$  и  $\text{SiO}_3^{3-}$ , весьма интенсивные линии излучения центров ионов  $\text{Dy}^{3+}$  и слабые —  $\text{Tb}^{3+}$  (в области 450—465 нм, электронный переход  $^5D_3 \rightarrow ^7F_3$ ) (рис. 2, а, 2). По данным ФЛ установлено, что циркон-II отличается от циркона-I более высокой концентрацией примесных ионов REE (редкоземельный циркон).

Слабопрозрачные или полностью замутненные желтовато-бурые короткопризматические кристаллы метамиктизированного циркона-III и их осколки (часто с обрамлением по контуру широкой черной каймой) люминесцируют тусклым желто-коричневым цветом. В спектрах ФЛ проявлены все три полосы центров  $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$ ,  $\text{SiO}_2^-$  и  $\text{SiO}_3^{3-}$  и очень слабые линии центров  $\text{Dy}^{3+}$  (рис. 2, а, 3). Рост интенсивности линий  $\text{Dy}^{3+}$  в отожженном цирконе-III (1173 К, 20 мин) свидетельствует о частичном упорядочении его структуры при отжиге. Некоторое восстановление кристалличности циркона-III после отжига отмечается и в ИК-спектрах. В этих образцах с помощью метода ИК-спектроскопии установлена небольшая примесь  $\alpha$ -кварца и воды.

Следует отметить, что в цирконах-I и II центры излучения  $\text{SiO}_2^-$  обладают высокой термической стабильностью, о чем свидетельствует ярко-зеленая люминесценция и сохранение полосы излучения 540 нм в спектрах ФЛ этих кристаллов после прокаливания на воздухе при  $T = 1173$  К в течение 20 мин. Полное разрушение центров  $\text{SiO}_2^-$  наблюдается лишь после более длительного (60 мин) их отжига.

Зернам малакона свойственна ярко-зеленая — малакон-I (рис. 2, а, 4) или ярко-голубая ФЛ — малакон-II (рис. 2, а, 6). Для значительной их части на фоне зеленої ФЛ всего зерна беспорядочно проявлены точки с голубой ФЛ — малакон-Ia (рис. 2, а, 5). У некоторых зерен размер участков с голубой ФЛ заметно увеличивается, сливаясь в пятна. В спектрах малакона-I—Ia (рис. 2, а, 4 и 5), по сравнению со спектрами циркона-III, установлен постепенный рост интенсивности полосы центров  $\text{SiO}_2^-$ . При этом зафиксировано ее заметное уширение со смещением максимума от 540 к 510 нм. В спектрах малакона-Ia с зеленовато-голубой и малакона-II с голубой

ФЛ по интенсивности доминирует значительно уширенная полоса центров  $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$  с расплывчатым максимумом в области 450—480 нм (рис. 2, а, 6). Следует подчеркнуть, что в спектрах ФЛ малакона, в отличие от спектров циркона, полоса излучения центров  $\text{SiO}_3^{3-}$  очень слабая или вообще отсутствует, а линии излучения ионов  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  не зафиксированы как для исходных, так и прокаленных его зерен.

Кратковременный (20 мин) отжиг малакона на воздухе приводит к разрушению всех центров. После рентгеновского облучения отожженных зерен зеленоватое их излучение восстанавливается и в спектрах ФЛ вновь появляются достаточно интенсивные полосы с максимумами 450—480 и 540 нм (рис. 2, а, 7).

ИК-спектр малакона-I—II характеризуется существенным наклоном фоновой линии и состоит из сильной очень широкой бесструктурной полосы валентных колебаний  $v_3$  с максимумом  $\sim 970 \text{ см}^{-1}$  и сильно уширенных полос  $\sim 625$  и  $445 \text{ см}^{-1}$  деформационных колебаний  $v_2$  тетраэдра  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  (рис. 3, а). Как было установлено ранее [14, 23, 35], диффузность всех полос поглощения — главная особенность ИК-спектров полностью метамиктных цирконов, в том числе и малакона. В качестве примесей отмечаются  $\alpha$ -кварц и вода. Прокаливание в течение 3 ч приводит к частичному восстановлению структуры циркона (рис. 3, б), на что указывают уменьшение наклона фоновой линии, сужение и увеличение интенсивности всех полос в ИК-спектре, расщепление полосы  $v_3$  на две составляющие. При этом некоторое уменьшение полуширины полос колебаний  $v_3$ , сопровождающееся их частотным сдвигом, приводит к повышению степени дифференциации отдельных ее составляющих по сравнению со спектром полнокристаллического циркона (рис. 3, с). Это наблюдалось нами и ранее в спектрах отожженных образцов сильно метамиктного циркона из бериллиевых метасоматитов и малакона из урановых альбититов [14, 23]. Кроме того, установлено, что в результате прокаливания малакон теряет часть воды.

Электронный парамагнитный резонанс. Спектры ЭПР (мощность СВЧ 5 мВт и амплитудная модуляция 0,05 мТ) полнокристаллического циркона (циркон-I—II) и малакона (малакон-I—II) из изученной пробы, а также кварца из грейзенов приведены на рис. 4. В

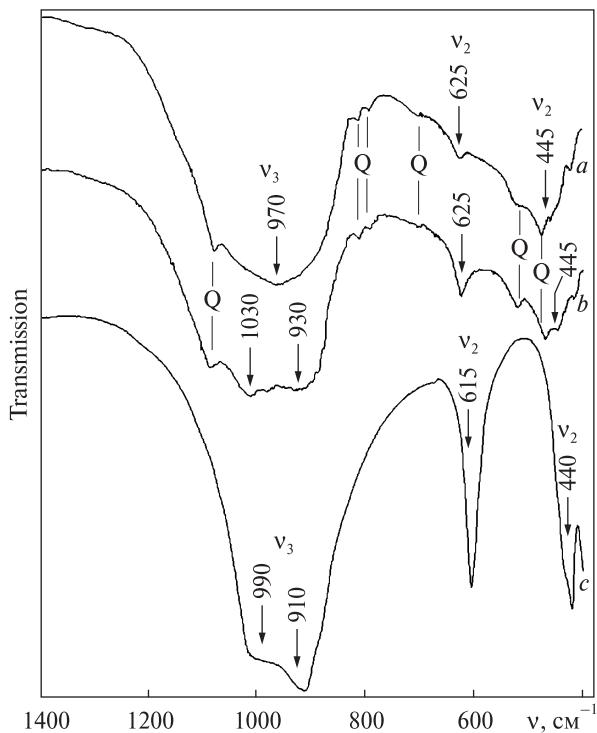


Рис. 3. ИК-спектры малакона (а, б) и кристаллического циркона (с) в области 1400–400 см<sup>-1</sup>: а — исходный малакон, б — малакон отожженный (1173 К, 180 мин), с — эталонный образец кимберлитового циркона, трубка Секхаменг, Лесотто. Q — полосы поглощения кварца

Fig. 3. IR spectra of malacon (a, b) and crystalline zircon (c) in 1400–400 cm<sup>-1</sup> region: a — natural malacon, b — annealed malacon (1173 K, 180 min), c — the reference sample of kimberlitic zircon, tube Sekhameng, Lesotto. Q — absorption bands of quartz

спектрах циркона-I—II (рис. 4, а) зафиксированы парамагнитные центры [24]  $\text{SiO}_2^-$  ( $g_1 = 2,0051 \pm 0,0005$ ;  $g_2 = 1,9963 \pm 0,0005$ ;  $g_3 = 1,9923 \pm 0,0005$ ) и  $\text{SiO}_4^{5-}$  ( $g_1 = 2,0015 \pm 0,0005$ ;  $g_2 = 2,000 \pm 0,0005$ ), узкие сигналы которых свидетельствуют о высокой степени кристалличности этих цирконов. Следует подчеркнуть, что интенсивность сигналов центров  $\text{SiO}_2^-$  в спектрах циркона-I—II, по сравнению с интенсивностью центров  $\text{SiO}_4^{5-}$ , невысокая. В спектре малакона наблюдаются сигналы от парамагнитных центров так называемого кварцевого типа — D- и  $\text{O}_2^{3-}(\text{H}^+)$ -центров (рис. 4, б). Центры  $\text{SiO}_2^-$  в спектре малакона не зарегистрированы, возможно, в связи с их весьма низкой интенсивностью. Не исключено также, что слабые сигналы этих центров маскируются широкой и интенсивной высокополевой частью спектров D- и  $\text{O}_2^{3-}(\text{H}^+)$ -центров. Параметры центров D ( $g = 2,050 \pm 0,0005$ ) и  $\text{O}_2^{3-}(\text{H}^+)$  ( $g = 2,0310 \pm 0,0005$ ) близки к таковым для образцов кварца [5, 6, 21], а также для кварца из грейзенов, изученного нами для сравнения, но линии этих центров в спектре малакона несколько уширены. Кроме того, в спектре малакона отсутствует сигнал от центра  $\text{O}_2^{3-}(\text{Li}^+)$  с  $g = 2,0178 \pm 0,0005$ , характерного для кварца из грейзенов (рис. 4, с) и ранее установленного в кварце в работах [5, 6, 21]. Следует подчеркнуть, что при ЭПР-исследованиях в указанном режиме для каждого парамагнитного центра в кварце были определены лишь низкополевые компоненты g-тензора, так как высокополевые компоненты всех трех видимых D-,  $\text{O}_2^{3-}(\text{H}^+)$ - и  $\text{O}_2^{3-}(\text{Li}^+)$ -центров близки друг другу и выделение отдельных их линий затруднено.

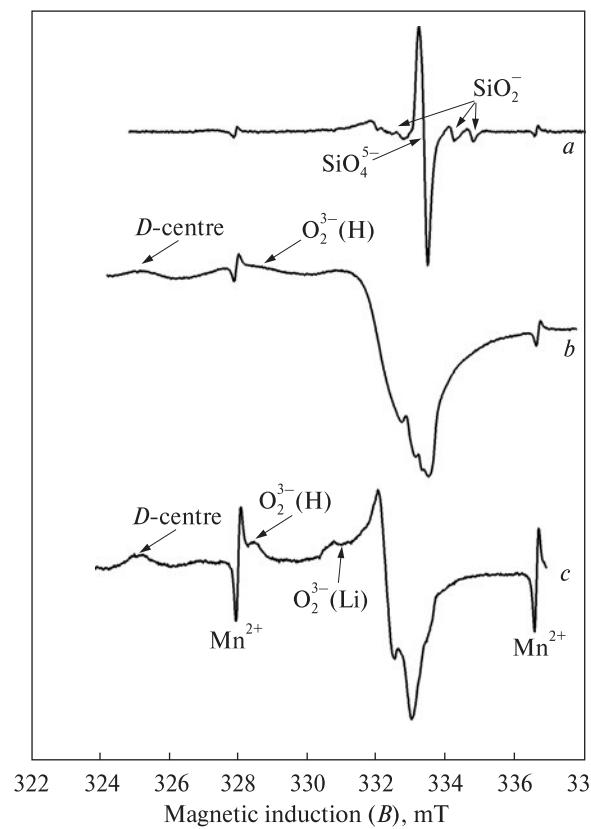


Рис. 4. Спектры ЭПР (мощность СВЧ 5 мВт и амплитудная модуляция 0,05 мТ) (300 К) кристаллического циркона (а), малакона (б) и кварца (с)

Fig. 4. ESR spectra (SHF power 5 mW and peak modulation 0.05 mT) (300 K) of crystalline zircon (a), malacon (b) and quartz (c)

$\pm 0,0005$ ) и  $\text{O}_2^{3-}(\text{H}^+)$  ( $g = 2,0310 \pm 0,0005$ ) близки к таковым для образцов кварца [5, 6, 21], а также для кварца из грейзенов, изученного нами для сравнения, но линии этих центров в спектре малакона несколько уширены. Кроме того, в спектре малакона отсутствует сигнал от центра  $\text{O}_2^{3-}(\text{Li}^+)$  с  $g = 2,0178 \pm 0,0005$ , характерного для кварца из грейзенов (рис. 4, с) и ранее установленного в кварце в работах [5, 6, 21]. Следует подчеркнуть, что при ЭПР-исследованиях в указанном режиме для каждого парамагнитного центра в кварце были определены лишь низкополевые компоненты g-тензора, так как высокополевые компоненты всех трех видимых D-,  $\text{O}_2^{3-}(\text{H}^+)$ - и  $\text{O}_2^{3-}(\text{Li}^+)$ -центров близки друг другу и выделение отдельных их линий затруднено.

Ранее [19] для парамагнитных центров  $\text{SiO}_3^{3-}$  и  $\text{SiO}_4^{5-}$  в цирконе были получены криевые насыщения и установлено, что их сигналы насыщаются при близких значениях СВЧ-

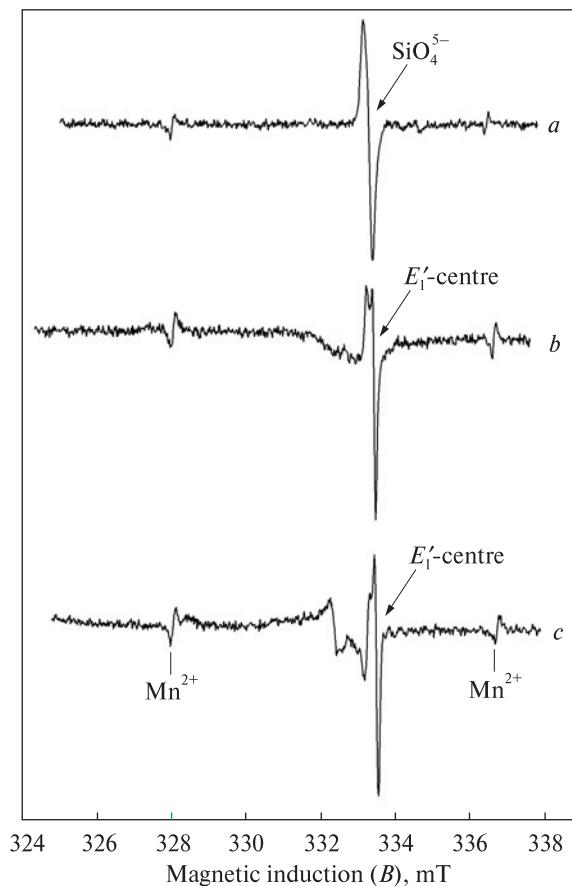


Рис. 5. Спектры ЭПР (мощность СВЧ 0,2 мВт и амплитудная модуляция 0,005 мТ) (300 К) кристаллического циркона (а), малакона (б) и кварца (с)

Fig. 5. ESR spectra (SHF power 0.2 mW and 0.005 mT) (300 K) of crystalline zircon (a), malacon (b) and quartz (c)

мощности. Проведенные нами ЭПР-исследования в ином режиме (мощность СВЧ 0,2 мВт и амплитудная модуляция 0,005 мТ) показали, что в спектрах циркона наблюдается интенсивная ассиметрическая линия центра  $\text{SiO}_4^{5-}$ , вклад в интенсивность которой может внести и сигнал центра  $\text{SiO}_3^{3-}$  (рис. 5, а). В спектрах малакона, записанных при тех же условиях (рис. 5, б), в отличие от спектров циркона, зафиксирована аксиально-симметрическая линия, параметры  $g$ -тензора которой ( $g_{\parallel} = 2,0018 \pm 0,0005$ ;  $g_{\perp} = 2,0004 \pm 0,0005$ ) в пределах ошибки измерения совпадают с таковыми для  $E_1'$ -центра в кварце [19]. В спектре кварца из грейзенов при ЭПР-исследовании в таком режиме был также установлен сигнал с аксиальной симметрией и параметрами  $g_{\parallel} = 2,0017 \pm 0,0005$ ;  $g_{\perp} = 2,0004 \pm 0,0005$ , соответствующий  $E_1'$ -центру (рис. 5, с).

Таким образом, полученные ЭПР данные указывают на неоднородность фазового со-

става исследуемой пробы малакона: в ней зафиксирована фаза кварца высокой дефектности. Эти данные хорошо согласуются с результатами, приведенными в работах [12, 19].

Следует отметить, что в спектрах ЭПР циркона, малакона и кварца (рис. 4 и 5) присутствуют также две линии противоположной фазы по отношению к сигналам основных компонентов спектра. Они принадлежат третьей и четвертой линиям сигнала ЭПР от  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{MgO}$ , который мы использовали в качестве эталона.

**Ядерный магнитный резонанс.** В стационарном режиме спектр ЯМР исходной порошковой валовой пробы (малакон + циркон) представлен одиночной линией с химическим сдвигом  $\delta = -6$  м. д. (миллионных долей относительно тетраметилсилона (ТМС)) и шириной на половине ее высоты  $\Delta v_{1/2} = 96$  м. д. (рис. 6, 1). Эта линия обусловлена суммарным сигналом от структурных OH-групп и свободной молекулярной воды. При постепенном прогреве пробы в интервале температуры 300–1123 К (20 мин) в ее спектре фиксируются две компоненты на  $\delta = -6$  м. д. ( $\Delta v_{1/2} = 96$  м. д.) и  $\delta_1 = 1$  м. д. ( $\Delta v_{1/2} = 16$  м. д.) с соотношением значений интенсивности  $I : I_1 = 3 : 1$  (рис. 6, 2). Узкая компонента на  $\delta_1$  проявилась в результате экспериментов с прогревом при 823 К, что может быть следствием удаления части протонсодержащих группировок. Повышение температуры прокаливания до 1123 К приводит к дальнейшей постепенной потере OH-групп (5 % из общего содержания – 6 %).

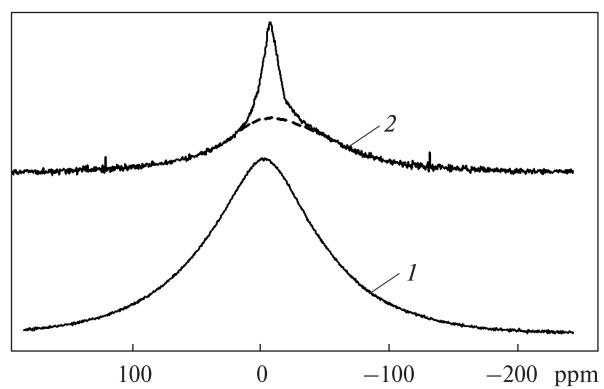


Рис. 6. Спектры стационарного  $^1\text{H}$  ЯМР (300 К) валовой пробы (циркон + малакон): 1 — исходный образец и 2 — после отжига при  $T = 1123$  К (20 мин)

Fig. 6. Steady-state  $^1\text{H}$  NMR spectra (300 K) of gross probe (zircon + malacon): 1 — natural sample and 2 — annealed one at 1123 K (20 min)

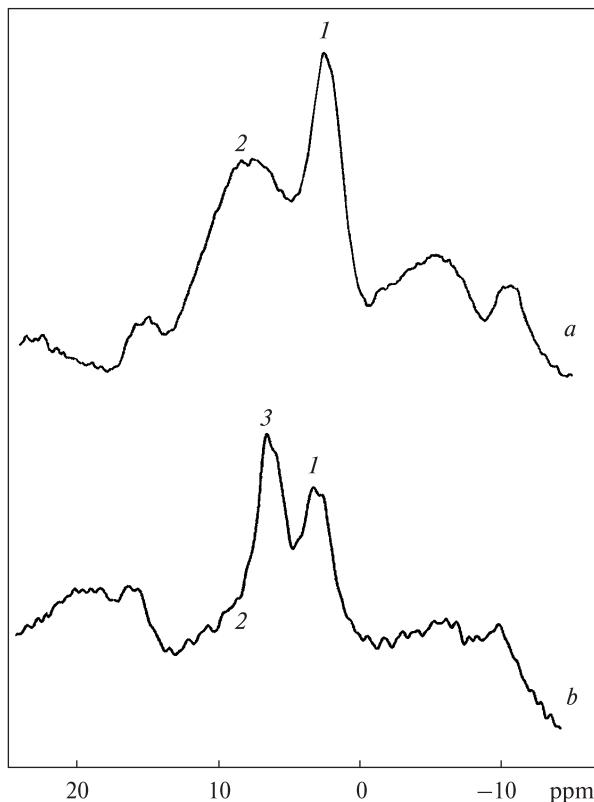


Рис. 7. Спектры  $^1\text{H}$  MAS ЯМР (300 К) исходной (а) и отожженной при  $T = 1123$  К, 20 мин (б) валовой пробы (циркон + малакон); 1, 2, 3 — компоненты OH-групп

Fig. 7.  $^1\text{H}$  MAS NMR spectra (300 K) of gross probe (zircon + malacon): а — natural sample and б — annealed one at 1123 K (20 min); 1, 2, 3 — components of OH-groups

В спектрах  $^1\text{H}$  MAS ЯМР исходной валовой пробы (циркон + малакон) установлены две компоненты OH-групп с химическим сдвигом —  $\delta_1 = 3,4$  м. д. ( $\Delta\nu_{1/2} = 2,5$  м. д.) и  $\delta_2 = 7,8$  м. д. ( $\Delta\nu_{1/2} = 6,0$  м. д.) с соотношением значений интенсивности  $I_1 : I_2 = 1 : 2$  (рис. 7, а). Они остаются и в спектре отожженного образца —  $\delta_1 = 3,4$  м. д. ( $\Delta\nu_{1/2} = 3,0$  м. д.) и  $\delta_2 = 7,8$  м. д. ( $\Delta\nu_{1/2} = 6,3$  м. д.) (рис. 7, б), но соотношение меняется —  $I_1 : I_2 \sim 3 : 1$ . Кроме того, в этом спектре появляется компонента на  $\delta_3 = 6,5$  м. д. По величине химического сдвига компонента  $\delta_1$  соответствует положению подобных ей компонент в спектрах OH-содержащих минералов (талька, апатита, каолинита и др.). Это позволяет нам компоненту  $\delta_1$  связать с OH-группами, изоморфно входящими в структуру циркона в период роста, а компоненту  $\delta_2$  — с дополнительными OH-группами, изоморфно входящими в структуру в процессе его метамиктизации. За компонен-

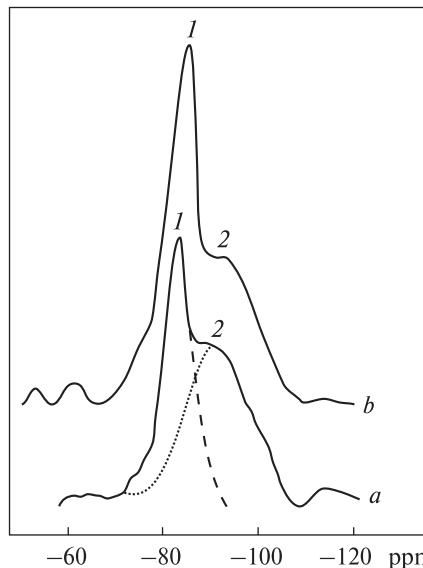


Рис. 8. Спектры  $^{29}\text{Si}$  MAS ЯМР (300 К) исходной (а) и отожженной при  $T = 1123$  К, 20 мин (б) валовой пробы (циркон + малакон); 1 и 2 — компоненты кристаллической и метамиктной фаз соответственно

Fig. 8.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra (300 K): а — natural sample and б — annealed one at 1123 K (20 min) of gross probe (zircon + malacon); 1 and 2 — components of crystalline and metamict phases accordingly

ту  $\delta_3$ , вероятнее всего, отвечают стабилизованные OH-группами дефекты, возникающие в образце (циркон + малакон) в процессе его отжига. В спектре исходного образца присутствует слабо разрешенная компонента на  $\delta \sim 8,0$  м. д. (рис. 7, а) с параметрами, близкими к таковым от адсорбированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ .

Спектр  $^{29}\text{Si}$  MAS ЯМР исходного образца валовой пробы (циркон + малакон) составляют две компоненты  $^{29}\text{Si}$  с  $\delta_1 = -82,0$  м. д. ( $\Delta\nu_{1/2} = 7,0$  м. д.) и  $\delta_2 = -93,0$  м. д. ( $\Delta\nu_{1/2} = 35,7$  м. д.) с соотношением значений интенсивности  $I_1 : I_2 \sim 1 : 10$  (рис. 8, а). Первая компонента обусловлена кремнием в кристаллической фазе, а вторая связана с метамиктной фазой. Отжиг образца приводит к изменению соотношения  $I_1 : I_2 \sim 1 : 2$  и полуширины линий на  $\delta_1$  до  $\Delta\nu_{1/2} = 8,3$  м. д., а на  $\delta_2$  — до  $\Delta\nu_{1/2} = 31,0$  м. д. (рис. 8, б), что указывает на значительное увеличение содержания кристаллической фазы и заметное уменьшение метамиктной после прокаливания.

В спектрах кросс-поляризации  $^{29}\text{Si}$  ЯМР этой же пробы малакона — 12769/266,5, изученной нами ранее [15], наблюдались две компоненты  $^{29}\text{Si}$  с химическим сдвигом (от-

носительно ТМС)  $\delta_1 = -83,3$  м.д. и  $\delta_2 = -96$  м.д. и соотношением значений интенсивности 1 : 9. Их параметры весьма близки к таковым для двух компонент в спектрах прямого  $^{29}\text{Si}$  ЯМР (см. выше). Анализ полученных результатов ЯМР дает основание считать, что и в кристаллической, и в метамиктной фазах циркона OH-группы связаны с ионами Si. Но в кристаллической фазе OH-группы находятся на значительном удалении одна от другой и испытывают слабое диполь-дипольное взаимодействие (узкая компонента в стационарном и  $^1\text{H}$  MAS ЯМР). В метамиктной фазе OH-группы находятся на близком расстоянии одна от другой (каолинитоподобные), что обуславливает более широкую компоненту.

Данные  $^{29}\text{Si}$  ЯМР подтверждают, что исследуемая проба состоит примерно из 10 % кристаллического циркона и 90 — метамиктного (циркон + малакон). При 1123 К происходит эффективная рекристаллизация образца с увеличением доли кристаллической фазы (примерно до 70 %).

Отметим, что фаза  $\text{SiO}_2$  в спектрах  $^{29}\text{Si}$  ЯМР не проявляется (вероятно, из-за слабой чувствительности метода ЯМР).

**Обсуждение результатов.** Анализ люминесцентных, ИК- и радиоспектроскопических параметров циркона из пробы, отобранной в тальк-карбонатных метасоматитах верхних горизонтов Желтореченского редкометалльного месторождения из залежи урансодержащей малакон-апатитовой руды, выявил существенные различия в распределении примесных и собственных структурных дефектов в индивидах кристаллического циркона (циркона-I и II), метамиктизированного (циркона-III) и малакона (малакона-I и II), что указывает на наличие нескольких генетических типов этого минерала. Ввиду сложности метасоматического процесса (его многостадийности, длительности, интенсивности, изменений температурного режима и пр.) на месторождении, это разделение может быть до некоторой степени условное.

Редкие идиоморфные кристаллы циркона-I и II, по всей вероятности, представляющие ранние генерации этого минерала, по своим ФЛ- и ЭПР-параметрам практически идентичны цирконам из редкометалльных (Zr, Zr-TR, Nb-Ta-Zr-TR) массивов щелочных пород с широко проявленными процессами альбитизации — эгирин-рибекитовых сиенитов и метасоматитов, для которых установлено глу-

бинное происхождение флюидов с длительной эволюцией химического состава (от безводных солевых — к водным) (рис. 2, b) [8, 18 и др.]. Как правило, для структуры кристаллических цирконов из редкометалльных щелочных пород характерна высокая концентрация собственных кислородно-вакансационных дефектов  $\text{SiO}_2^-$  и  $\text{SiO}_3^{3-}$  ( $\text{SiO}_2^- \geq \text{SiO}_3^{3-}$ ) и примесных дефектов REE, свидетельствующая о кристаллизации в "сухих" условиях при высоких значениях температуры и низких — фугитивности кислорода. Это дает основание полагать, что подобные им кристаллы циркона-I—II сингенетичны с эгирин-амфиболовыми альбититами ранних стадий натриевого щелочного метасоматоза, проявленного в пределах Желтореченского месторождения. О щелочных условиях кристаллизации также свидетельствует их короткопризматический и дипирамидальный габитус [3, 22]. Сохранение кристалличности цирконов-I—II в неравновесных условиях изменившейся среды минералообразования мы связываем с затрудненностью доступа к ним по трещинным зонам урансодержащих карбонатных гидротермальных растворов. Высокая термическая устойчивость структурных дефектов  $\text{SiO}_2^-$  в матрице кристаллов циркона-I и II (данные ФЛ) обусловлена, по всей вероятности, их локальной зарядовой компенсацией (например, вакансиями циркония в ближнем катионном окружении [13]). Формирование таких дефектов может быть следствием длительной твердофазной эволюции кристаллов, связанной с их послекристаллизационной термической историей (вероятнее всего, с длительным воздействием высокой температуры, что возможно, например, при медленном остывании материнских пород в закрытом режиме).

В разной степени метамиктизированные циркон-III и малакон-I и II образуются на поздних более низкотемпературных стадиях гидротермально-метасоматического процесса по мере накопления в хорошо дифференцированном остаточном флюиде редких и летучих компонентов. Разная степень их радиационного повреждения определяется многими факторами — исходной структурой, составом, концентрацией примесей и, в особенности, содержанием примесного урана. Уран, в силу слабокислого состояния флюидов, транспортируется в виде диссоциированных ионов  $\text{U}^{4+}$  [3], а близость ионных радиусов ионов  $\text{U}^{4+}$  и

$Zr^{4+}$  обеспечивает его вхождение в додекаэдрические позиции кристаллической решетки циркона. Переход структуры кристаллов циркона в аморфное состояние — следствие процессов самооблучения (*in situ*) при альфа-распаде примеси радиоактивного урана и последующей гидратации. При этом частично метамиктизированные индивиды циркона-III, вероятно, претерпели начальную стадию разупорядочения структуры и диффузию воды (данные ФЛ и ИК-спектроскопии). Наиболее высокие дефектность структуры и интенсивность гидратации аморфизованных участков свойственны малакону — главному циркониевому минералу месторождения.

Как показали результаты исследования, структурные преобразования в радиационно-поврежденных кристаллах циркона сопровождались не только разрушением "ростовых" собственных дефектов, но и образованием значительных концентраций новых. Так, для преобладающих по содержанию в составе изучаемой пробы зерен малакона-I и II с помощью методов ФЛ и ЭПР зафиксировано практически полное отсутствие дефектов  $SiO_3^{3-}$ , представляющих собой вакансии кислорода, стабилизированные ионами  $Y^{3+}$ , которые замещают  $Zr^{4+}$  в структуре [13]. Очевидно,  $\alpha$ -облучение провоцирует в кристаллической решетке циркона разрыв связей Si—O в дефектных тетраэдрах  $[SiO_3]^{3-}$ , что вызывает ослабление химических связей Y—O и перемещение ионов иттрия из узлов решетки в междуузлия.

Параллельно с разрушением дефектов  $SiO_3^{3-}$  в малаконе происходит накопление дефектов  $SiO_2^-$  (например, в малаконе-I), заметно превышающих по концентрации дефекты  $SiO_4^{3-} \cdot OH^-$  (данные ФЛ). Этот процесс, по всей вероятности, также обусловлен разрывом связей Si—O в тетраэдрах (в том числе и в первоначально "недефектных"  $[SiO_4]^{4-}$ ), их полимеризацией с образованием цепочек Si—O—Si [36]. Ранее в ИК-спектрах подобных существенно метамиктных исходных и отожженных образцов циркона из ураноносных альбититов [23], а также сильно метамиктизованных цирконов из редкометалльных нефелиновых и биотитовых сиенитов [14] мы наблюдали полосу поглощения  $790$ — $800\text{ cm}^{-1}$ , связанную, по мнению Цанга и Салье [36], именно с колебаниями кремнекислородных цепочек в их аморфизованных зонах. На наш взгляд, логично предположить, что заметное

уширение полосы  $SiO_2^-$  в спектрах ФЛ малакона со смещением ее максимума от  $540$  к  $510$  нм может быть вызвано образованием кислородно-вакансационных дефектов  $SiO_2^-$ , возможно, с компенсацией заряда за счет OH-групп. Дефекты типа  $SiO_2^- \cdot OH^-$  наблюдались в минералах со структурой циркона [8].

В процессе облучения и гидратации циркона происходит также ионизация кремнекислородных тетраэдров  $[SiO_4]^{4-}$  с высвобождением электрона [25, 8], что в конечном итоге приводит к образованию дефектов  $SiO_4^{3-}$  с гидроксильной компенсацией, концентрация которых максимальна для малакона-II. Об этом свидетельствует интенсивная голубая люминесценция при фотовозбуждении и широкая полоса  $450$ — $480$  нм центров  $SiO_4^{3-} \cdot OH^-$  в спектрах. Результаты сопоставления данных ФЛ и ЭПР указывают на существование прямой корреляции между содержаниями центра люминесценции  $SiO_4^{3-} \cdot OH^-$  и paramagnитного  $E'_1$ -центра в малаконе.

По данным ЯМР в образце валовой пробы (малакон + циркон) обнаружено три типа гидроксильных групп. Один из них образуется в процессе роста кристаллов циркона, другой, по нашему мнению, — радиационный, возникающий при метамиктизации. После отжига исследуемой пробы, хотя и происходит заметная дегидратация образца, но в спектрах  $^1H$  MAS ЯМР появляется компонента третьего типа OH-групп (рис. 7, b). Можно предположить, что эти OH-группы прочно стабилизируют дефекты на кремнекислородных тетраэдрах (возможно, локальная зарядовая компенсация), образующие метамиктизованные микрозоны в малаконе [25]. В данных условиях эксперимента эти микрозоны, вероятно, не поддаются обратной термической рекристаллизации [30, 27]. Экспериментально установлено, что структура циркона после отжига полностью не восстанавливается, а доля кристаллической фазы составляет  $\sim 70\%$  (данные ЯМР). Характер ИК-спектра отожженного малакона также свидетельствует лишь о частичном восстановлении структуры циркона. Оба эти факта подтверждают наше предположение.

Возможными протонными группами в цирконе могут быть также и  $[OH_4]^{4-}$ -тетраэдры (гидрогроссуляровый тип замещения —  $[SiO_4]^{4-} \rightarrow [OH_4]^{4-}$  [28, 29]).

Некоторые исследователи [34] считают, что содержание водородсодержащих дефектов в

цирконе не является необходимой предпосылкой метамиктизации его структуры, но радиационное повреждение структуры циркона способствует вторичной инкорпорации OH-групп и воды. На основании экспериментальных данных по исследованию взаимодействия метамиктного циркона с гидротермальными флюидами Гайслер с соавторами [31–33] также сделали вывод о диффузии воды в кристаллы с несовершенной структурой. Это подтверждается и полученными результатами, что, в частности, проявляется в изменении ФЛ-параметров отдельных индивидов малакона-I и малакона-II при последовательном их преобразовании под воздействием гидротермальных флюидов.

Природа фазы кварца в метамиктных образцах циркона, фиксируемых методами ЭПР и ИК-спектроскопии, остается не выясненной, возможно, из-за малого ее содержания.

**Заключение.** Таким образом, результаты исследования циркона с применением комплекса физических методов хорошо сопоставимы между собой и взаимно дополняют друг друга. Проведенный анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что в составе и концентрации точечных дефектов отражаются условия генезиса и последующего структурного преобразования этого минерала. Полученная информация о распределении примесных и собственных дефектов не исчерпывает всех аспектов роста циркона и его взаимодействия с минералообразующей средой, но выявляет некоторые эволюционные закономерности формирования редкометалльных руд Желтореченского месторождения.

*Авторы весьма признательны А.Н. Таращану, В.М. Хоменко, В.И. Блажко, Е.Е. Лазаренко, а также анонимному рецензенту за консультации и существенные замечания.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Амхишин А.А., Шмарикович Е.М. Причины разнообразия гидротермального уранового оруденения // Сов. геология. — 1993. — № 5. — С. 69–75.
2. Андерсон Е.Б., Тарханов А.В., Заславский В.Г. Возрастные соотношения уранового рудообразования и регионального метаморфизма на Желтореченском месторождении // Там же. — 1987. — № 12. — С. 64–69.
3. Белевцев Я.Н., Коваль В.Б., Бакаржиев А.Х. и др. Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. — Киев : Наук. думка, 1995. — 394 с.
4. Белевцев Я.Н., Коваль В.Б., Баташов Б.Г. О возможности выявления богатых урановых руд в нижнем протерозое // Геол. журн. — 1988. — № 6. — С. 3–15.
5. Бершов Л.В., Марфунин А.С., Сперанский А.В. Новый стабильный радиационный центр в кварце // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1978. — № 11. — С. 106–116.
6. Бершов Л.В., Марфунин А.С., Сперанский А.В. Типы радиационных центров в жильных кварцах некоторых золоторудных месторождений // Геология руд. месторождений. — 1981. — 23, № 3. — С. 80–86.
7. Вальтер А.А., Дикий М.П., Довбня А.М. та ін. Мінералогія урану та радіоактивна нерівноважність руд родовищ альбітитової формaciї Українського щита // Зап. Укр. мінерал. т-ва. — 2008. — 5. — С. 44–54.
8. Воляков С.Л., Краснобаев А.А., Крохалев В.Я. Проблемы прикладной спектроскопии минералов. — Екатеринбург : Наука, 1993. — 235 с.
9. Гайнулина Н.М., Евграфова Л.А., Низамутдинов Н.М., Винокуров В.М. ЭПР электронно-дырочных центров в кристаллах циркона // Физика минералов. — Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1971. — Вып. III. — С. 3–13.
10. Глевасский Е.Б., Крамар О.А. Геодинамические обстановки и металлогенез урана Центральной части Украинского щита // Зб. наук. пр. Ін-ту геохімії навколошн. середовища. — К., 2002. — Вип. 5/6. — С. 227–244.
11. Гурский Д.С., Есипчук К.Е., Калинин В.И. и др. Металлические и неметаллические полезные ископаемые Украины. Т. 1 : Металлические полезные ископаемые. — Киев-Львов : Центр Европы, 2005. — 785 с.
12. Дерский Л.С., Прошко В.Я. Фаза  $\text{SiO}_2$  в малаконе // Минерал. журн. — 1991. — 13, № 2. — С. 83–85.
13. Замятин Д.А., Щапова Ю.В., Воляков С.Л. Структурное моделирование кислородно-вакансационных дефектов в цирконе // Спектроскопия и кристаллохимия минералов : Материалы междунар. науч. конф. — Екатеринбург : Изд. Ин-та геологии и геохимии УрО РАН, 2007. — С. 42–44.
14. Ильченко Е.А., Геворкьян С.В., Мицкевич Н.Ю. Конституционные особенности цирконов из пород Украинского щита по данным ИК-спектроскопии // Минерал. журн. — 1988. — 10, № 4. — С. 78–83.
15. Калиниченко А.М., Прошко В.Я., Дерский Л.С. и др. О метамиктности циркона по данным радиоспектроскопии // Там же. — 1990. — 12, № 2. — С. 38–43.
16. Кулиш Е.А., Михайлов В.А. Геохимия, минералогия, генезис и классификация месторождений урана. — Киев, 2006. — 213 с.
17. Липова И.М. Природа метамиктных цирконов. — М. : Атомиздат, 1972. — 158 с.
18. Лупашко Т.Н., Шурига Т.Н., Ильченко Е.А. и др. Спектроскопические параметры циркона Катунинского криолит-редкометального месторождения (Россия) и их генетическая интерпретация //

- Геохимия магматических пород : Материалы XXV Всерос. сем. с участием стран СНГ. Школа "Щелочная магматизм Земли". — СПб. ; М., 2008. — С. 99—102.
19. Матяш И.В., Брик А.Б., Дерский Л.С. и др. Характеристики авторадиационных дефектов в цирконе по ЭПР порошкообразных образцов // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1990. — № 3. — С. 8—10.
20. Мельниченко Б.Ф., Щербак Д.Н., Коваль В.Б., Телякова Н.В. О возрасте уран-ванадиевых щелочно-карбонатных метасоматитов Северного Криворожья // Изотопное датирование эндогенных рудных формаций : Тез. докл. Всесоюз. совещ. (Тбилиси, ноябрь, 1990). — Киев : Изд-во ГКП ЦТЭ ГлавГГУ "Укргеология", 1990. — С. 196—198.
21. Мусеев Б.М. Природные радиационные процессы в минералах. — М. : Недра, 1985. — 175 с.
22. Нечаев С.В., Кривдик С.Г., Кроучук В.М. и др. Цирконы из сиенитов Ястrebецкого массива (Украинский щит) — индикатор условий их кристаллизации // Минерал. журн. — 1986. — 8, № 2. — С. 45—56.
23. Ракович Ф.И., Геворкян С.В., Ильченко Е.А. Цирконы из альбититов, ассоциирующие с минералами урана // Типоморфизм, синтез и использование цирконов. — Киев : Наук. думка, 1989. — С. 74—79.
24. Солнцев В.П., Щербакова М.Я., Дворников Э.В. Радикалы  $\text{SiO}_2^-$ ,  $\text{SiO}_3^{3-}$  в структуре  $\text{ZrSiO}_4$  по данным электронного парамагнитного резонанса // ЖХСХ. — 1974. — 15, № 2. — С. 216—221.
25. Таращан А.Н. Люминесценция минералов. — Киев : Наук. думка, 1978. — 296 с.
26. Тугаринов А.И. Уран в метасоматических процессах // Основные черты геохимии урана. — М. : Изд-во АН СССР, 1963. — С. 110—138.
27. Щапова Ю.В., Новаковская Е.А., Главатских С.П. и др. Термическая рекристаллизация частично метамиктных природных цирконов по данным спектроскопических исследований // Спектроскопия и кристаллохимия минералов : Материалы междунар. науч. конф. — Екатеринбург : Изд. Ин-та геологии и геохимии УрО РАН, 2007. — С. 122—123.
28. Caruba R., Baumer A. An experimental study of hydroxyl groups and water in synthetic and natural zircons : a model of the metamict state // Amer. Miner. — 1985. — 70. — P. 1224—1231.
29. Dajda N., Dixon J.M., Smith M.E. Atomic site preferences and structural evolution in vanadium-doped  $\text{ZrSiO}_4$  from multinuclear solid-state NMR // Phys. Rev. — 2003. — 67. — P. 024201-1—024201-9.
30. Farges F., Calas G. Structural analysis of radiation damage in zircon and thorite : An X-ray absorption spectroscopic study // Amer. Miner. — 1991. — 76, No 1—2. — P. 60—73.
31. Geisler T., Pidgeon R.T., Kurtz R. et al. Experimental hydrothermal alteration of partially metamict zircon // Ibid. — 2003. — 88, No 10. — P. 1496—1513.
32. Geisler T., Rashwan A.A., Rahn M.K.W. et al. Low-temperature hydrothermal alteration of natural metamict zircons from the eastern Desert, Egypt // Miner. Mag. — 2003. — 67, No 3. — P. 485—508.
33. Geisler T., Seydoux-Guillaume A.-M., Wiedebbeck M. et al. Periodic precipitation pattern formation in hydrothermally treated metamict zircon // Amer. Miner. — 2004. — 89, No 8—9. — P. 1341—1347.
34. Lupashko T.N., Tarashchan A.N., Ilchenko E.A. et al. Uranium-bearing fluorite from the Perga Be deposit (Ukrainian Shield) // Abstr. of XXVII Intern. conf. School "Geochemistry of Alkaline rocks". — М. : Koktebel', 2010. — P. 103—105.
35. Nasdala L., Bearn A., Libowitzky E., Wolf D. The incorporation of hydroxyl groups and molecular water in natural zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) // Amer. J. Sci. — 2001. — 30, No 10. — P. 831—857.
36. Zhang M., Salje E.K.H. Infrared spectroscopic analysis of zircon : Radiation damage and the metamict state // J. Phys. Condens. Matter. — 2001. — 13. — P. 3057—3071.

Поступила 23.12.2011

Т.М. Лупашко, К.О. Ільченко, Л.С. Дерський, А.М. Калініченко, М.М. Багмут, Д.М. Щербак

#### ПЕРЕТВОРЕННЯ СТРУКТУРИ ЦИРКОНУ В ПРОЦЕСІ ФОРМУВАННЯ РІДКІСНОМЕТАЛЕВИХ МЕТАСОМАТИТІВ ЖОВТОРІЧЕНСЬКОГО РОДОВИЩА, УКРАЇНСЬКИЙ ЩІТ (ЗА ДАНИМИ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ТА СПЕКТРОСКОПІЇ)

Виконано дослідження домішкових і власних дефектів структури циркону Жовторіченського родовища рідкіснометалевих (U, Zr, REE, Hf, Sc, V) руд з використанням методів фотолюмінесценції, електронного парамагнітного резонансу, ядерного магнітного резонансу та інфрачервоної спектроскопії. Для різних генерацій циркону, що утворилися в ході еволюції гідротермально-метасоматичного процесу, встановлені зміни в кристалічній структурі (ступеня кристалічності, складу та концентрації власних і домішкових дефектів) та виявлені закономірний зв'язок з умовами утворення (перетворення). Найбільш високі дефектність структури та інтенсивність гідратації аморфізованих ділянок властиві малакону, головному цирконієвому мінералу родовища.

T.N. Lupashko, E.A. Ilchenko, L.S. Dersky, A.M. Kalinichenko, N.N. Bagmut, D.N. Shcherbak

#### ZIRCON STRUCTURE TRANSFORMATION IN THE PROCESS OF RARE-METAL METASOMATITES FORMATION OF JELTORECHENSK DEPOSIT, THE UKRAINIAN SHIELD (BY LUMINESCENT AND SPECTROSCOPIC DATA)

Impurity and own structure defects of zircon from the monomineral probe (fraction  $<0.5$  mm) from uranium-containing malacon-apatite ore in talk-carbonate metasomatites of Jeltorechensk deposit upper horizons (the Ukrainian Shield) were studied by the complex of methods (Photoluminescence (PhL), Infrared Spectroscopy (IR), Electron Spin Resonance (ESR) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR)).

The analysis of mineralogical features (morphology, visual color, transparency) and PhL-parameters allowed to recognize in the probe under investigation the crystals with a perfect structure (zircon-I-II, ~1 % in the probe), semi-metamict grains (zircon-III, up to 10 % in the probe) and fully amorphous grains (malacon-I with bright green PhL and malacon-II with bright blue PhL, ~90 % in the probe).

The intensity variations of own defects  $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$ ,  $\text{SiO}_2^-$  and  $\text{SiO}_3^{3-}$  radiation bands and  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Tb}^+$  ion lines are the distinctive features of zircon-I-II-III PhL spectra. The zircon-I-II ESR spectrum (SHF power 5 mW and amplitude modulation 0.05 mT) is the superposition of the paramagnetic defects  $\text{SiO}_4^{5-}$  and  $\text{SiO}_2^-$  signals.  $\text{SiO}_2^-$  and  $\text{SiO}_4^{5-}$  centers in malacone spectra are absent, but the signals from so called paramagnetic "quartz-type"  $D$  and  $\text{O}_2^{3-}(\text{H}^+)$  centers are registered. Their parameters are close to those for quartz from greisens, studied for comparison, but the lines of these centers in malacon are somewhat broadened. The intensive asymmetric line of  $\text{SiO}_4^{5-}$  centre is observed in ESR spectra obtained under other regime of investigations (SHF power 0.2 mW and amplitude modulation 0.005 mT). The  $\text{SiO}_3^{3-}$  centre could also make some contribution to its intensity. In malacon spectra under the same conditions axially symmetric line was fixed. Its g-tensor parameters coincide with those for  $E'_1$  centers in quartz. PhL and ESR parameters of idiomorphic crystals of zircon-I-II are very similar to those of completely crystalline zircons from rare-metal (Zr, Zr-TR, Nb-Ta-Zr-TR) massifs of abyssal origin rocks (aegirine-riebeckite, sienites and metasomatises) with the long evolution of fluids composition (from saline waterless → to aqueous) and with widely developed albitization processes. They are characterized by high concentration of REE impurity defects and own oxygen-vacancy defects  $\text{SiO}_2^-$  and  $\text{SiO}_3^{3-}$  ( $\text{SiO}_2^- \geq \text{SiO}_3^{3-}$ ). The  $\text{SiO}_2^-$  defects thermal stability (1173 K, 20 min) in zircon-I and II (PhL data) may be due to the thermal postcocrystallization crystals history (prolonged influence of high temperatures, for example, during the slow rocks cooling down in closed regime etc).

Variably metamicted zircon-III and malacon-I-II were formed during the late low temperature stages of hydrothermal-metasomatic process as rare and volatile components had been accumulated in well differentiated residual fluids. The different degree of their metamictization is caused by many factors such as initial structure, compo-

sition and concentration of impurities, especially of uranium ones. Zircon transformation from crystal to amorphous state was the result of the selfirradiation (in situ) caused by  $\alpha$ -decay of uranium impurities and hydration. Partly metamict zircon-III probably had undergone the initial structure disorder and hydration (by FL and IR data). The structure of the main mineral of deposit malacon has the highest amount of structure defects and maximum hydration intensity of amorphous zones. Structure transformations in radiation-damaged zircon crystals were accompanied by destruction of the own "growth" defects and by formation of the essential concentration of new ones. Thus defects  $\text{SiO}_3^{3-}$  (the oxygen vacancies stabilized by  $\text{Y}^{3+}$ -ions that substitute  $\text{Zr}^{4+}$  in structure) in malacon-I and II grains are practically absent (PhL and ESR data).  $\alpha$ -irradiation obviously provokes destruction of the Si-O bands of  $[\text{SiO}_3]^{3-}$ -tetrahedra in zircon crystal grates. The last causes the weakening of Y-O bonds and shift of  $\text{Y}^{3+}$  out of lattice to void sites. In malacon-I the process of  $\text{SiO}_3^{3-}$ -defects damage is parallel to the increase of  $\text{SiO}_2^-$ -defects concentration. The last distinctly exceeds the concentration of the  $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$  defects (PhL data). In course of zircon irradiation and hydration  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -tetrahedra ionization with loss of electron also takes place. It finally results in formation of  $\text{SiO}_4^{3-}$  defects with hydroxyl compensation. Concentration of these centers is the highest in malacon-II. Comparison of PhL and ESR results shows the strait correlation between the content of the luminescence centre  $\text{SiO}_4^{3-} \cdot \text{OH}^-$  and paramagnetic centre  $E'_1$  in malacon.

In gross probe three types of defects with hydroxyl compensation are revealed by NMR method. One of those defects appeared in course of zircon crystals growth and two others by our opinion are the radiation defects that appeared in course of its metamictization. Though annealing leads to the essential sample dehydratation, the line of one of radiation defects was still distinctly fixed in its  $^1\text{H}$  MAS NMR spectra. These stabilized by OH-groups thermo stable defects are supposed to be confined with amorphous micro zones in radiation-damaged zircon that could not be recrystallized at temperature and time used in experiment.

Thus results of zircon investigation by means of several physical methods are well comparable and mutually supply one another. The information on impurity and own defects distribution reflects the conditions of their genesis, multi-stage process of rare-metal metasomatises formation.

УДК 549.621.98 (477/478)

**О.А. Вишневський<sup>1</sup>, О.В. Павлюк<sup>1</sup>, В.М. Павлюк<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України 03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34

E-mail: vyshnevskyy@igmof.gov.ua

<sup>2</sup> Правобережна геологічна експедиція ПДГРП "Північгеологія"  
09150, с. Фурси, Київ. обл., Україна, вул. Радянська, 2

## ПІРОПИ ІЗ СЕРЕДНЬОСАРМАТСЬКИХ ВІДКЛАДІВ ВЕРХНЬОГО ПОБУЖЖЯ (УКРАЇНА)

У статті обговорюються результати дослідження та питання щодо походження піропів із середньосарматських відкладів Верхнього Побужжя (Україна). Встановлено їх ідентичність вивченим раніше піропам з інших пошукових ділянок Побузького регіону. На підставі цього висловлено припущення, що всі вони походять з одних і тих же або подібних, імовірно місцевих, корінних порід. Такими, судячи з особливостей хімічного складу піропів та виявлених у них мінеральних включень, могли бути кімберліти, гранатові перидотити, аналогічні альпійським чи богемським, основні породи еклогітового типу, температура та тиск утворення яких не перевищували 950—1000 °C та 2,5—3,0 ГПа.

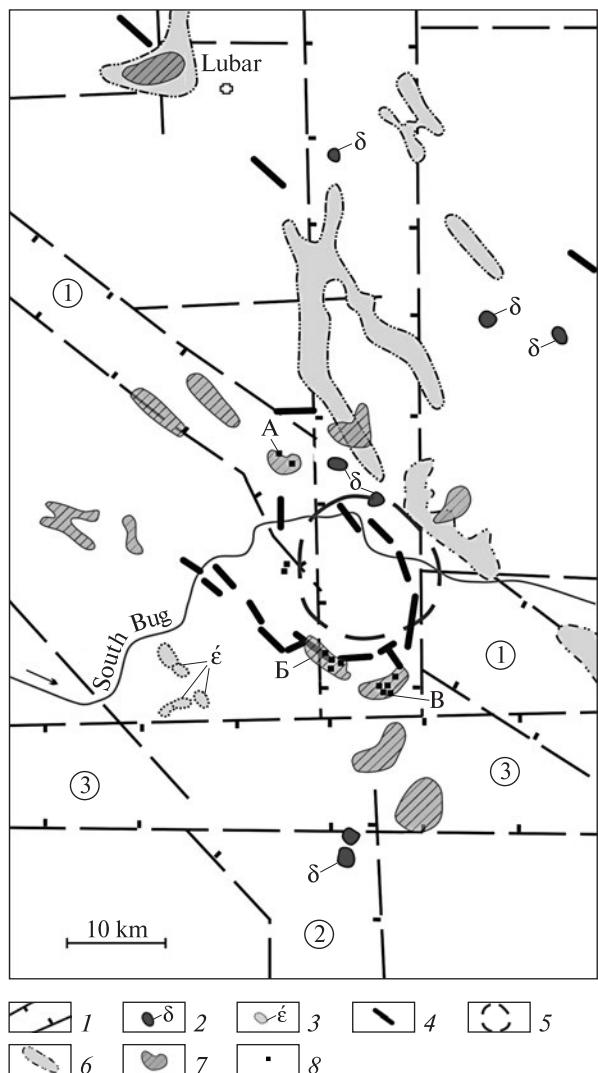
**Вступ.** Піроп із осадового чохла південно-західного схилу Українського щита (УЩ) є предметом уваги геологів вже досить тривалий час. Починаючи з середини минулого сторіччя мінерал постійно фіксується в палео-, неогенових, четвертинних осадових породах регіону та сучасному алювії річок Південний Буг і Дністер. При цьому найбільш високі його концентрації виявлено в різновернистих піскаках балтської світи неогену, де в середньому вони складають декілька сотень, а інколи досягають тисячі й навіть більше знаків у перерахунку на 20 л породи. Результати дослідження піропів з цих відкладів висвітлені в численних публікаціях [2—7, 11 та ін.] та виробничих звітах. Натомість інформація про піропи із поширені на зазначеній території древніших і молодших осадових порід є недостатньою. До того ж і донині не виявлені їхні корінні джерела. Саме це і зумовило інтерес до них та стало приводом до їх вивчення.

**Об'єкт і методи дослідження.** Зважаючи на викладене, нами були вивчені піропи із середньосарматських відкладів західного схилу Бердичівського підняття.

© О.А. Вишневський, О.В. Павлюк,  
В.М. Павлюк, 2012

ISSN 0204-3548. *Мінерал. журн.* 2012. 34, № 1

У межах зазначеної території осадові утворення середнього сармату мають широке розповсюдження і практично суцільним покровом залягають на корі вивітрювання порід кристалічного фундаменту, а подекуди на палеогенових (бучак) вуглистих пісках та глинах річкового походження. В їх розрізі виділяють три літологічно відмінні товщі, що належать до мілководної морської та прибережно-морської фацій. Нижня — підвапнякова, виповнює найбільш понижені досарматські форми рельєфу. Вона представлена добре відсортуваними дрібно-середньозернистими до крупнозернистих кварцовими слюдистими, часто вуглистими пісками і темно-сірими, нерідко вуглистими, а в нижній частині розрізу сланцеватими глинами. Її потужність від кількох метрів до перших десятків метрів. Середня — вапнякова товща, потужністю 8—15 м, складена оолітовими та детритусовими вапняками з прошарками детритусових пісків та галечників. Верхня — надвапнякова товща, значно більше пошиrena, ніж інші дві. У північній частині території вона залягає безпосередньо на кристалічному фундаменті або породах бучацької серії, в південній — на товщі вапняків. Потужність її змінюється від 0,5 до 48 м з тенденцією збільшення в південно-західному



*Rис. 1. Геологічна схема західного схилу Бердичівського підняття з позначеннями ореолами підвищеної концентрації піропів у середньосарматських відкладах:* 1 — регіональні тектонічні зони (1 — Хмільницька, 2 — Білокоровицька, 3 — Хмельницька), 2 — масиви ультрабазитів, 3 — масиви ультралужних порід, 4 — дайки діабазів, 5 — Хмільницький регіональний гравімініум, 6 — бучацькі ( $P_2bc$ ) палеодепресії, 7 — ореоли підвищеної концентрації піропів у середньосарматських відкладах (А — Куманівецький, Б — Шевченківський, В — Кожухівський), 8 — точки відбору шліхових проб

*Fig. 1. Geological scheme of the western slope of Berdychiv height with marked halos of pyropes in middle sarmatian deposits: 1 — regional tectonic zones (1 — Khmilnytska, 2 — Bilokorovytska, 3 — Khmelnytska), 2 — massifs of ultrabasites, 3 — massifs of ultraalkaline rocks, 4 — dykes of diabases, 5 — Khmelnytskyi regional gravimetric minimum, 6 — Buchak ( $P_2bc$ ) paleodepressions, 7 — halos of pyropes in middle sarmatian deposits (A — Kumanivetskyi, B — Shevchenkivskyi, V — Kozhukhivskyi), 8 — points of sampling*

напрямку. Переважно вона представлена дрібно-середньозернистими кварцовими пісками, які перемежаються з піщанистими сланцеватими глинами. Інколи присутні алеврити з тонкими прошарками кварцових пісків, поширені лише в південній частині території.

Завдяки пошуковим роботам Правобережної геологічної експедиції ПДРГП "Північгеологія" в межах західного схилу Бердичівського підняття виділено декілька ореолів з підвищеним вмістом піропу в середньосарматських відкладах. У середньому це 300—350, інколи до 1000—1500 знаків у перерахунку на пробу 20 л. Розташування цих ореолів відносно головних геологічних структур району і місця відбору проб, з яких детально вивчені піропи, показані на схемі (рис. 1).

Інструментальне дослідження піропів проведено в ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України (м. Київ) на растровому електронному мікроскопі *JSM-6700F*, обладнаному енергодисперсійною системою для мікроаналізу *JED-2300* ("JEOL", Японія). Отримання РЕМ-зображень та визначення хімічного складу мінералів виконували за прискорювальної напруги 20 кВ, струму зонда  $6 \cdot 10^{-10}$  А та діаметра зонда 1—2 мкм. Як стандарти для мікроаналізу використовували чисті метали — на Al, Si, Ti, Cr, Mn, Fe; синтетичні  $\text{Na}_3\text{AlF}_5$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaF}_2$  — на Na, Mg, K та Ca відповідно. Розрахунок концентрацій елементів здійснено методом *ZAF*-корекції. Склад мінералів, розрахований як середнє з двох аналізів у точці, виконаних для кожного зерна, наведений у табл. 1 і 2.

**Результати дослідження та їх обговорення.** Підкреслимо, що йдеться саме про піропи, тобто суттєво магнезіальні гранати з вмістом піропового компонента ( $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) від 50 % і вище. Гранати з високим вмістом заліза та кальцію, що трапляються у вивчених пробах, у цій статті не розглядаються.

**Морфологічні особливості піропів.** У сарматських відкладах досліджуваної території поширені переважно дрібні піропи розміром від 0,2 до 0,5 мм. У деяких пробах в незначній кількості (~5 %) присутні крупніші індивіди, лінійні виміри яких не перевищують 1,0 мм. Практично всі вони представлені різноманітної форми уламками — продуктами корозійного та механічного розтріскування більших кристалів (рис. 2, a—e, g, h). Одиничні зерна мають форму кубоїдів (рис. 2, f).

**Таблиця 1. Хімічний склад піропів із середньосарматських відкладів Верхнього Побужжя, %**  
**Table 1. Chemical composition of pyropes from middle sarmatian deposits of the Upper Bug area, %**

Номер з/п	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	MnO	MgO	CaO	f
1	41,04	0,35	22,87	0,13	13,74	0,21	17,19	4,48	0,31
2	41,40	0,08	23,88	0,15	8,74	0,21	17,75	7,82	0,22
3	42,84	0,07	24,41	0,58	7,29	0,23	20,52	4,08	0,17
4	42,03	0,27	23,59	0,62	7,69	0,12	21,07	4,64	0,17
5	41,23	0,04	22,06	0,94	13,20	0,42	16,31	5,82	0,31
6	43,31	0,18	23,93	1,02	5,82	0,33	22,01	3,41	0,13
7	42,99	0,24	24,03	1,18	5,47	0,21	21,83	4,08	0,12
8	42,18	0,52	22,26	1,29	7,62	0,24	21,43	4,48	0,17
9	42,57	0,06	23,82	1,31	7,38	0,30	19,98	4,61	0,17
10	42,00	0,38	23,22	1,35	7,45	0,17	20,72	4,73	0,17
11	42,26	0,39	22,90	1,47	6,86	0,14	21,82	4,18	0,15
12	41,86	0,60	21,81	1,56	8,21	0,34	21,40	4,24	0,18
13	43,56	0,18	23,06	1,65	5,82	0,27	21,82	3,66	0,13
14	42,09	0,23	22,48	1,74	7,58	0,27	20,79	4,85	0,17
15	42,26	0,06	22,79	1,85	7,80	0,32	20,61	4,32	0,18
16	41,85	0,10	21,91	1,90	9,01	0,43	20,11	4,71	0,20
17	42,08	0,18	22,07	2,13	8,41	0,28	20,56	4,30	0,19
18	41,67	0,33	22,38	2,16	7,94	0,34	20,78	4,42	0,18
19	42,43	0,16	22,00	2,57	6,36	0,20	21,22	5,07	0,14
20	41,44	0,12	19,80	5,39	6,44	0,21	20,44	6,18	0,15
21	41,15	0,23	22,99	0,01	12,66	0,15	15,53	7,28	0,31
22	41,97	0,20	23,33	0,09	10,19	0,11	17,68	6,45	0,24
23	40,98	0,16	22,89	0,11	13,72	0,42	17,43	4,29	0,31
24	41,64	0,17	23,04	0,24	11,09	0,22	16,19	7,41	0,28
25	41,53	0,32	23,25	0,52	11,18	0,37	18,24	4,59	0,26
26	41,96	0,22	23,84	0,80	7,12	0,24	21,12	4,70	0,16
27	41,76	0,13	22,41	0,96	12,21	0,22	17,88	4,42	0,28
28	42,40	0,22	23,24	1,02	7,62	0,24	20,18	5,08	0,17
29	42,09	0,19	23,04	1,11	7,88	0,22	20,90	4,61	0,17
30	41,85	0,20	23,49	1,17	8,02	0,31	20,43	4,53	0,18
31	42,24	0,27	22,72	1,25	8,32	0,23	20,31	4,65	0,19
32	41,63	0,22	22,46	1,30	9,38	0,37	19,81	4,82	0,21
33	41,61	0,32	23,10	1,32	8,39	0,24	20,61	4,41	0,19
34	42,07	0,32	22,75	1,36	8,31	0,38	20,45	4,39	0,19
35	41,79	0,13	22,68	1,38	10,04	0,33	19,89	3,78	0,22
36	41,94	0,21	22,54	1,40	8,22	0,42	20,46	4,82	0,18
37	42,29	0,25	22,48	1,42	8,17	0,40	20,90	4,13	0,18
38	42,33	0,39	22,43	1,44	7,63	0,15	20,81	4,81	0,17
39	42,24	0,24	22,57	1,49	8,68	0,63	19,68	4,47	0,20
40	41,59	0,09	22,94	1,50	9,12	0,33	19,62	4,83	0,21
41	42,09	0,41	22,04	1,52	8,74	0,36	20,79	4,08	0,19
42	41,64	0,26	22,75	1,54	7,47	0,40	21,26	4,69	0,16
43	41,61	0,71	21,62	1,56	8,91	0,34	21,05	4,23	0,19
44	42,32	0,39	21,88	1,58	8,22	0,26	20,97	4,42	0,18
45	41,92	0,26	22,52	1,60	7,92	0,23	20,96	4,62	0,17
46	41,60	0,45	22,31	1,63	9,02	0,36	20,03	4,61	0,20
47	41,68	0,71	21,68	1,67	8,29	0,34	21,31	4,34	0,18
48	42,80	0,32	22,51	1,68	8,32	0,21	19,82	4,34	0,19
49	42,02	0,56	21,99	1,70	7,73	0,36	20,83	4,81	0,17
50	41,78	0,25	22,80	1,75	8,21	0,30	20,66	4,28	0,18

Закінчення табл. 1

Номер з/п	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	MnO	MgO	CaO	<i>f</i>
51	42,03	0,42	21,93	1,78	8,07	0,34	20,85	4,58	0,18
52	42,15	0,41	22,28	1,81	8,62	0,44	20,24	4,08	0,19
53	42,16	0,45	22,55	1,89	7,14	0,22	20,80	4,78	0,16
54	41,93	0,33	22,39	1,91	7,48	0,38	21,16	4,45	0,17
55	42,04	0,61	21,55	1,95	7,85	0,33	21,56	4,14	0,17
56	41,96	0,06	21,75	1,96	9,22	0,47	19,79	4,80	0,21
57	42,10	0,19	22,54	1,98	6,84	0,26	21,27	4,84	0,15
58	41,73	0,23	22,39	2,05	8,94	0,43	19,63	4,62	0,20
59	41,94	0,00	21,78	2,07	8,16	0,49	20,60	4,97	0,18
60	41,64	0,38	22,46	2,11	8,07	0,20	20,36	4,78	0,18
61	41,46	0,16	21,77	2,14	9,42	0,18	19,81	5,06	0,21
62	41,51	0,18	22,16	2,19	8,53	0,42	20,69	4,34	0,19
63	41,51	0,30	22,26	2,23	8,28	0,31	20,50	4,63	0,18
64	41,64	0,31	22,52	2,39	6,95	0,32	21,03	4,84	0,16
65	41,93	0,23	21,75	2,52	7,95	0,29	20,71	4,64	0,18
66	41,68	0,08	21,46	2,68	8,22	0,49	20,57	4,82	0,18
67	41,23	0,24	21,58	2,72	9,36	0,54	19,48	4,85	0,21
68	41,97	0,45	21,43	2,85	6,67	0,41	21,02	5,21	0,15
69	41,63	0,01	21,87	3,02	8,07	0,22	20,50	4,70	0,18
70	41,79	0,23	21,40	3,03	8,36	0,27	19,91	5,03	0,19
71	41,79	0,15	21,29	3,33	8,18	0,42	20,12	4,74	0,19
72	42,01	0,20	21,15	3,37	7,88	0,39	20,23	4,79	0,18
73	41,85	0,16	21,17	3,41	7,91	0,39	20,37	4,76	0,18
74	41,82	0,22	23,58	0,24	9,86	0,25	18,93	5,10	0,23
75	41,77	0,01	23,75	0,53	8,67	0,37	20,89	4,02	0,19
76	41,77	0,18	23,40	0,81	8,04	0,34	20,66	4,81	0,18
77	41,32	0,13	23,32	0,98	8,80	0,38	20,40	4,69	0,19
78	42,14	0,43	22,39	1,40	7,84	0,22	21,76	3,84	0,17
79	42,16	0,44	22,54	1,54	7,86	0,39	20,53	4,55	0,18
80	42,32	0,11	22,50	1,58	8,45	0,32	20,19	4,57	0,19
81	41,85	0,21	22,57	1,60	8,22	0,40	20,36	4,81	0,18
82	41,75	0,36	22,64	1,64	7,22	0,26	21,40	4,74	0,16
83	41,88	0,19	22,20	1,81	9,18	0,61	19,33	4,81	0,21
84	41,46	0,27	22,02	2,08	8,66	0,47	20,54	4,52	0,19
85	41,80	0,29	22,06	2,21	7,75	0,39	20,60	4,91	0,17
86	41,39	0,18	22,15	2,31	8,74	0,44	20,73	4,07	0,19
87	41,83	0,22	22,44	2,35	7,06	0,30	20,72	5,11	0,16
88	41,90	0,32	22,20	2,50	6,25	0,33	21,70	4,82	0,14
89	41,82	0,24	21,56	3,00	7,68	0,39	20,23	5,10	0,18
90	41,74	0,23	20,59	4,14	6,26	0,35	21,66	5,06	0,14

П р и м і т к а.\* — все залізо у вигляді FeO;  $f = \text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ ; 1—20 — Шевченківський, 21—73 — Кожухівський, 74—90 — Куманівецький ореол.

Н о т е.\* — total iron calculated as FeO;  $f = \text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$ ; 1—20 — Shevchenkivskyi, 21—73 — Kozhukhivskyi, 74—90 — Kumanivetskyi halo.

Ретельне електронно-мікроскопічне вивчення представницької вибірки (понад 200 зерен) піропів із сарматських відкладів дозволило отримати детальну характеристику їх по-

верхні та на основі цього умовно розділити на три групи: 1) слабо та середньо обкатані, що складають 15—20 % від загальної кількості; 2) необкатані з різноманітними скульптурами

**Таблиця 2. Хімічний склад піропів і мінеральних включені у них із середньосарматських відкладів Верхнього Побужжя, гранатових перидотитів Альпі Арамі (Центральні Альпи, Швейцарія) і Кутня Гора (Богемський масив, Чехія), %**

**Table 2. Chemical composition of pyropes and mineral inclusions in them from middle sarmatian deposits of the Upper Bug area, garnet peridotites Alpe Arami (Central Alps, Switzerland) and Kutnya Hora (Bohemian Massif, Czech Republic), %**

Номер з/п	Номер зразка	Мінерал	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	f
1	ВП-24	Піроп	41,74	0,23	22,77	1,17	8,11	0,20	20,65	5,13	Не визн.	Не визн.	0,18
2		Рутил	Не визн.	97,97	Не визн.	0,71	1,33	Не визн.	Не визн.	"	"	"	—
3	ВП-25	Піроп	42,01	0,33	22,38	1,91	6,93	0,23	21,20	5,02	"	"	0,16
4		Паргасит	44,49	1,51	14,33	0,95	2,08	0,01	18,85	10,78	3,84	0,16	0,06
5		Рутил	Не визн.	98,48	Не визн.	0,58	0,94	Не визн.	Не визн.	Не визн.	Не визн.	Не визн.	—
6	ВП-26	Піроп	41,96	0,48	21,52	1,90	8,19	0,25	20,82	4,87	"	"	0,18
7		Силікат	56,57	0,12	20,58	0,69	3,06	0,20	7,94	3,02	7,64	0,19	—
8		Рутил	Не визн.	98,43	Не визн.	0,42	1,15	Не визн.	Не визн.	Не визн.	Не визн.	Не визн.	—
9	9-5-2	Піроп	42,06	0,18	22,21	1,82	8,62	0,38	20,00	4,93	"	"	0,19
10		Паргасит	44,07	0,60	14,49	1,07	2,82	0,03	19,08	11,13	3,35	0,25	0,07
11	299	Піроп	42,32	0,26	21,34	2,45	7,74	0,32	19,26	5,31	Не визн.	Не визн.	0,18
12		Паргасит	44,81	0,72	12,61	1,73	2,15	0,00	19,56	11,67	2,88	0,74	0,06

П р и м і т к а. \* — все залізо у вигляді FeO; f = Fe/(Fe + Mg); не визн. — не визначали; ВП-24, ВП-25, ВП-26 — Верхнє Побужжя (Кожухівський ореол), 9-5-2 — Альпі Арамі (Центральні Альпи, Швейцарія) [16], 299 — Кутня Гора (Богемський масив, Чехія) [19].

Н о т е. \* — total iron calculated as FeO; f = Fe/(Fe + Mg); не визн. — not detected; ВП-24, ВП-25, ВП-26 — Upper Bug area (Kozhukhivsky halo), 9-5-2 — Alpe Arami (Central Alps, Switzerland) [16]; 299 — Kutnya Hora (Bohemian Massif, Czech Republic) [19].

розчинення — 70–80 %; 3) необкатаю без скульптур — 5–10 %. Характерною ознакою перших є потертість та шорсткість ребер, наявність на ребрах численних мікрокаверн (рис. 2, g, h, o, p). Неушкоджені поверхні цих піропів зазвичай гладкі, на них украй рідко присутні скульптури розчинення або вони слабко виражені. Нечисленні необкатаю піропи без помітних скульптур — це, як правило, гострокутні гострореберні уламки, сколи яких мають гладку блискучу поверхню (рис. 2, e). Найбільш представницькою є група необкатаю піропів з чітко вираженими скульптурами, набутими внаслідок хімічного травлення зерен. Доволі часто спостерігаються пірамідальні, черепицеподібні, бугорчасті, східчасті форми, які можуть покривати піропи повністю чи фрагментарно (рис. 2, b—d, k—n). Також поширені негативні структури розчинення — так звані трихітичні канали, як вважається [1], розвиваються по дислокаціях у мінералі (рис. 2, i, j). Нерідко в межах одного зерна можна спостерігати елементи позитивних (піраміди, бугорки тощо) і негативних (канали) форм рельєфу (рис. 2, i, j).

Різноманітність форм та особливості поверхні піропів із сарматських відкладів західного схилу Бердичівського підняття свідчать про їх доволі тривалу та складну гіпергенну історію.

Варто також відзначити, що в цілому за морфологічними особливостями вони подібні до вивчених раніше піропів із балтських відкладів Середнього Побужжя [2, 11].

**Хімічний склад піропів.** Мікрозондове вивчення показало, що у сарматських відкладах досліджуваної території наявні як хромвмісні, так і безхромові піропи (табл. 1). Кількісно істотно переважають перші. Обидва різновиди мають достатньо витриманий та одноманітний хімічний склад.

Хромвмісні піропи утворюють безперервний ряд, в якому концентрація Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> поступово змінюється від 0,3 до 5,4 %. При цьому переважну більшість (блізько 80 %) становлять такі, що містять від 1,0 до 2,5 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вони мають типову для таких гранатів концентрацію CaO (3,7–5,1) та FeO (6–10 %). У деяких зразках зафіковано підвищений вміст TiO<sub>2</sub> (до 0,7 %). Мало чим відрізняються від них нечисленні піропи з нижчим (0,3–1,0 %) та вищим (2,5–5,4 %) вмістом Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Хіба що перші в середньому є трохи більш залистиими, а у других дещо вищий відсоток CaO. На діаграмах Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — CaO та Mg — Ca — Fe (рис. 3) фігуративні точки хромвмісних піропів утворюють доволі компактні поля. Причому останні є практично однаковими для всіх трьох ореолів, що свідчить про ідентичність

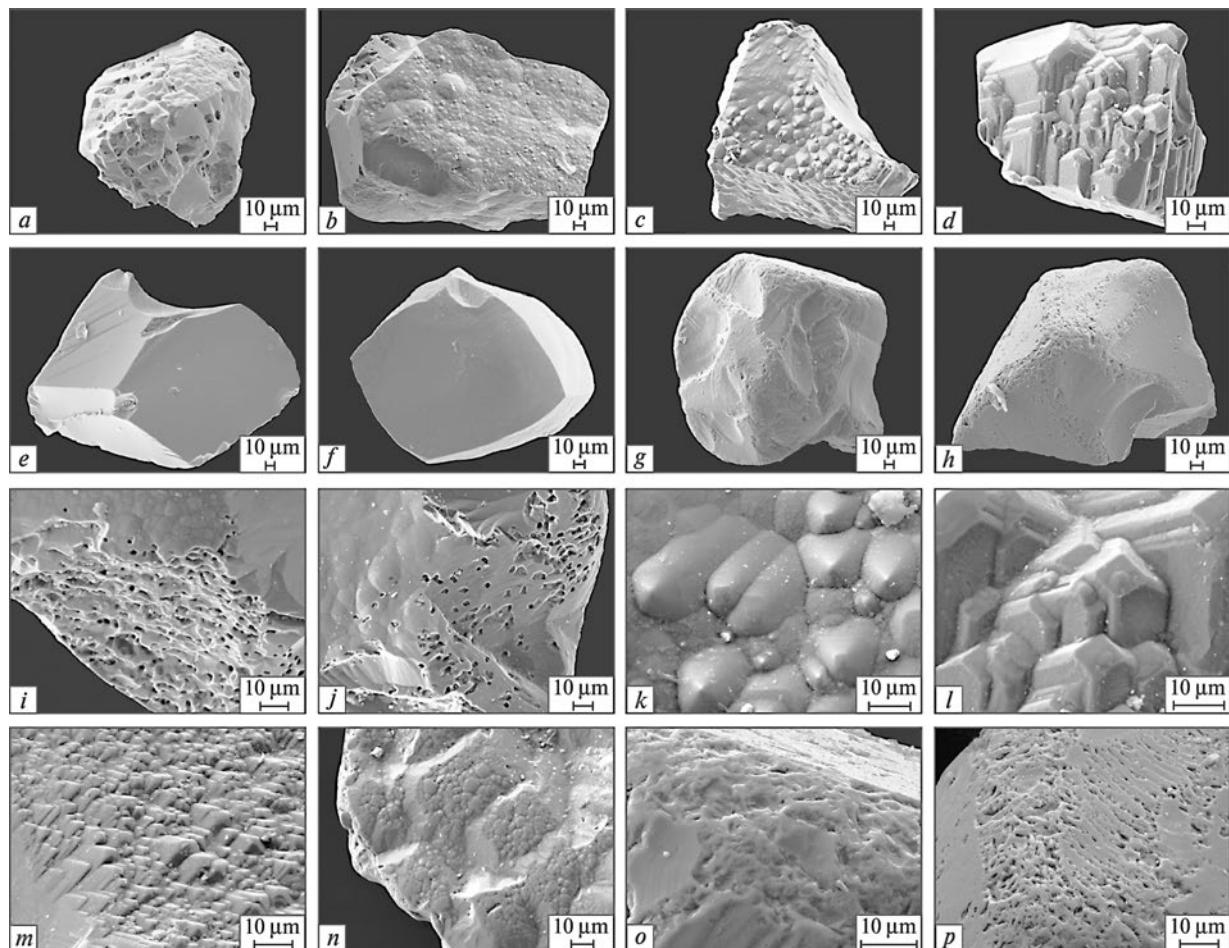


Рис. 2. Морфологія піропів із середньосарматських відкладів західного схилу Бердичівського підняття: *a–h* – загальний вигляд зерен, *i–n* – форми розчинення піропів, *o, p* – поверхні механічного зносу на зернах піропу  
Fig. 2. Morphology of pyropes from middle sarmatian deposits from the western slope of Berdychiv height: *a–h* – general view of grains, *i–n* – forms of dissolution of pyropes, *o, p* – abrasion surfaces on pyropes grains

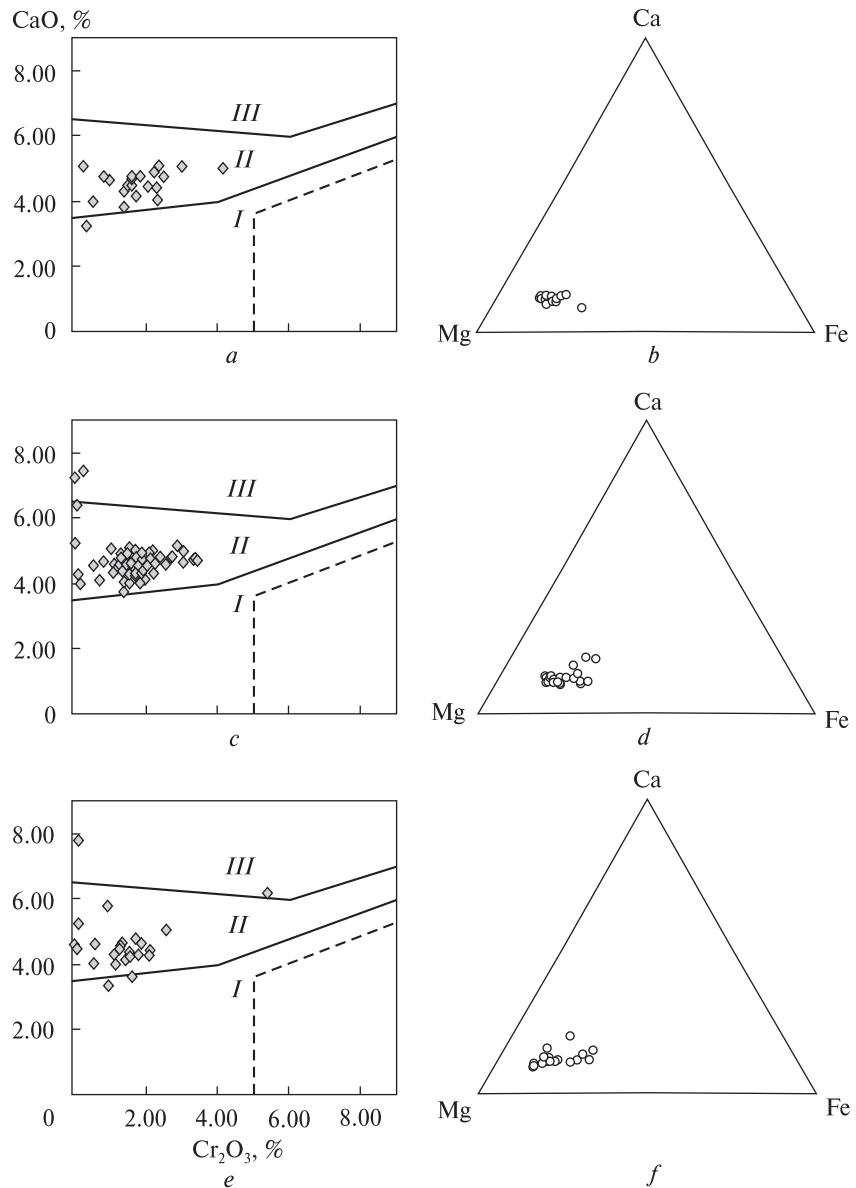
піропів у них. Це дозволяє зробити припущення про спільне або подібні корінні джерела цих гранатів. Цілком очевидно, що піропи з вмістом  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  вищим за 1,0 % належать до ультраосновного, наймовірніше лерцолітового парагенезису. Гранати, в яких  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  менше 1,0 %, можуть належати до лерцолітового, вебстеритового і навіть еклогітового парагенезисів.

Безхромові піропи, цілком природно, є більш залізистими (10–14 % FeO) та кальцієвими (4,5–7,8 % CaO), ніж хромвмісні. Відповідно, у них вищий відсоток альмандинового (22–27 мол. %) та гросулярового (10–19 мол. %) компонентів. Їх приналежність до еклогітового парагенезису не викликає сумніву. Також можна констатувати, що більшість з них за співвідношенням Ca : Mg : Fe ідентична гранатам із еклогітів *A*-типу [18]. Без-

хромові піропи з усіх трьох ореолів, як і хромвмісні, подібні між собою.

Викладене вище дозволяє стверджувати, що за хімічним складом проаналізовані піропи із сарматських відкладів Верхнього Побужжя практично нічим не відрізняються від піропів із осадових порід бучацької світи, що подекуди підстеляють ці відклади, а також балтських пісків з суміжних, розташованих південніше площ [2, 6, 11]. Зважаючи на це, природно припускати, що піропи з названих стратиграфічних горизонтів є продуктами розмиву одних і тих же або вельми подібних, імовірно місцевих, корінних джерел.

Встановлені особливості хімічного складу піропів із сарматських відкладів західного схилу Бердичівського підняття дозволяють висловити певні міркування стосовно їхніх можливих першоджерел. Такими перш за все мо-



*Rис. 3. Діаграми складу піропів із середньосарматських відкладів західного схилу Бердичівського підняття. Ореоли: а, б — Куманівецький; с, д — Кожухівський; е, ф — Шевченківський. Поля складу піропів, за [9]: I — дуніт-гарцбургітового, II — лерцолітового, III — верлітового парагенезів. Штриховою лінією обмежене поле високохромових піропів алмазної асоціації*

*Fig. 3. Compositional diagrams for pyropes from middle sarmatian deposits from the western slope of Berdychiv height. Halo: а, б — Kumaniwetskyi; с, д — Kozhukhivskyi; е, ф — Shevchenkivskyi. Compositional fields for pyropes are from [9]: I — dunite-harzburgite, II — lherzolite, III — wehrlite parageneses. By stroked line the field of high chromium pyropes associated with diamonds is limited*

жуть бути кімберліти. Це випливає з подібності піропів із вивчених ореолів до піропів із названих порід. Однак в цьому випадку насторожує однomanітність їх хімічного складу. У переважній більшості кімберлітових трубок, як відомо, гранати відрізняються різноманітністю складу. Хоча, згідно з [10], у межах північних полів Якутської кімберлітової провінції відомі низько- та неалмазонесні трубки, в яких піропи достатньо однomanітні за складом, а вміст  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  у них не перевищує 2–3 %.

Окрім кімберлітових вивчені нами піропи вельми подібні до піропів із цілої низки порід. Зокрема з лампроїтів, лужних базальтоїдів, масивів піропових перидотитів, лампрофірів, карбонатитів та ін. [8, 13, 16, 17, 19 та ін.]. Потенційно всі вони могли постачати піропи

в осадові породи Верхнього Побужжя. Віддати перевагу будь-якій з названих вище порід, включаючи і кімберліти, виходячи лише з особливостей хімічного складу піропів, неможливо.

*Мінеральні включення в піропах.* Серед досліджених трапляються піропи, що містять твердофазові включення. Такими є приблизно 10 % від загальної кількості зерен. У більшості випадків включення мають субмікронні розміри, в зв'язку з чим їх украй важко побачити під бінокуляром. Натомість вони чітко розрізняються на зрізах зразків за великого збільшення під електронним мікроскопом. Основна маса включень представлена рудними мінералами — рутилом та ільменітом. У деяких піропах зафіковані вrostки силікатних фаз.

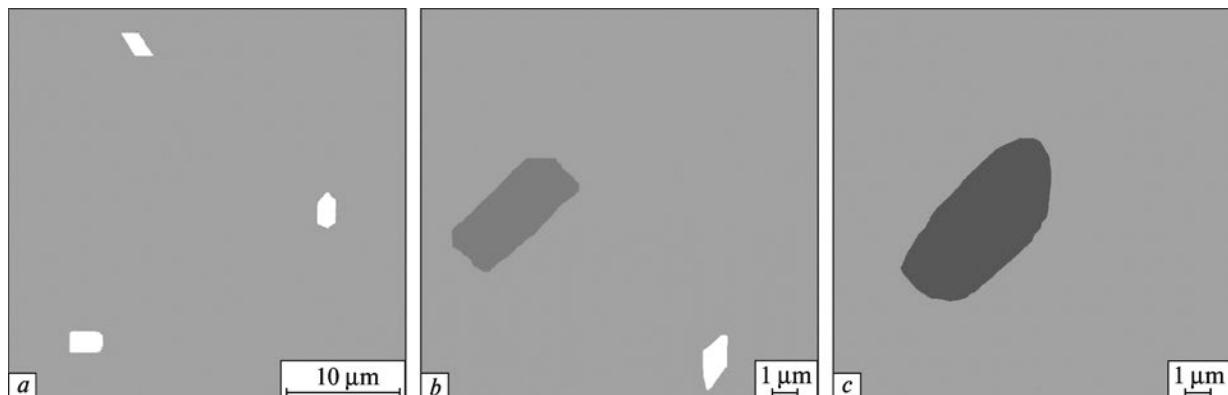


Рис. 4. Мінеральні включення у піропах із середньосарматських відкладів західного схилу Бердичівського підніняття (Кожухівський ореол): *a* — зр. ВП-24, *b* — зр. ВП-25, *c* — зр. ВП-26

Fig. 4. Mineral inclusions in pyropes from middle sarmatian deposits from the western slope of Berdychiv height (Kozhukhivsky halo): *a* — sample ВП-24, *b* — sample ВП-25, *c* — sample ВП-26

Малий розмір більшості включень завадив визначенню їх хімічного складу, однак у трьох зразках це виявилося можливим.

Піропи з включеннями (табл. 2) мають загалом стандартний для сарматських піропів хімічний склад. Єдиною особливістю є трохи вищий від середнього вміст  $TiO_2$ . В усіх трьох зразках наявні включення рутилу. У двох з них разом з рутилом встановлені також вrostки силікатних фаз. Ними виявилися: в одному випадку кальцієвий амфібол (зр. ВП-25), в іншому — силікат незвичайного складу (зр. ВП-26). Треба сказати, що всі три згадані фази раніше вже траплялися як включення в піропах із осадових порід Побужжя [2—4, 12].

Включення рутилу мають видовжено-призматичний ("голчастий") габітус, прямокутну, трикутну, ромбоподібну в перетині форму та розмір по короткій осі 5—7 мк (рис. 4, *a*). Їх хімічний склад виявився цілком очікуваним (табл. 2). Як домішки в них присутні  $Cr_2O_3$  (0,4—0,7) та  $FeO$  (0,9—1,3 %). Отже, вони нічим не відрізняються від досліджених раніше включень рутилу в піропах із балтських відкладів [4, 12]. Щодо їх походження, ми поділяємо точку зору авторів роботи [1], які вважають, що голчасті вrostки рутилу в піропах утворились у результаті субсолідусного розпаду останніх. До цього треба додати, що піропи з такими включеннями поширені в кімберлітах [1] та гранатових перидотитах Богемського масиву [19].

Амфібол (рис. 4, *b*) у піропах із осадових порід Побужжя зустрічається вже втретє. Тобто знахідки його включень у побузьких магнезіальних гранатах — не випадковість, а за-

кономірність. Як і попередні [2, 12], він представлений кальцієвим різновидом і відповідно до класифікації [14] є паргаситом. Характерними рисами мінералу є висока магнезіальність ( $mg = 0,94$ ) і підвищений вміст  $TiO_2$  та  $Cr_2O_3$  (табл. 2). За цими показниками він ідентичний проаналізованим раніше. Загалом паргасити із включень у побузьких піропах подібні за хімічним складом до одноіменних амфіболів з низки основних та ультраосновних порід. Однак на одну аналогію треба звернути особливу увагу. Мається на увазі істотна подібність досліджуваних піропів з включеннями паргаситу до таких із проявів гранатових перидотитів Альпі Арамі (Центральні Альпи, Швейцарія) [16] та Кутня Гора (Богемський масив, Чехія) [17, 19]. Як видно з табл. 2, майже однаковими за хімічним складом є і гранати, і включенні в них амфіболи. Хіба що деякі розбіжності спостерігаємо між амфіболами, зокрема за вмістом у них титану та лугів. Втім це не впливає на загальний висновок щодо тотожності порівнюваних зразків.

Винятково цікавим є включення алюмосилікатної фази (рис. 4, *c*) з незвичайним хімічним складом (зр. ВП-26). Неординарність її полягає у високому вмісті  $Al_2O_3$  та  $Na_2O$  з одночасно чималим відсотком  $FeO$ ,  $MgO$  та  $CaO$  (табл. 2). Подібний за хімічним складом вrostок, щоправда з іншим співвідношенням  $Fe : Mg : Ca$ , раніше був встановлений у піропі із осадових порід Побужжя Ю.С. Цимбалом, який вважає його клінопроксеном з високим вмістом жадеїту [12]. Дійсно, обидва склади більш-менш задовільно розраховуються на кристалохімічну формулу піроксену ( $XYZ_2O_6$ ):

досліджений нами —  $(K_{0,008}Na_{0,505}Ca_{0,110} \times \times Fe_{0,087}Mg_{0,404}Mn_{0,006}Cr_{0,019}Ti_{0,003}Al_{0,758})_{1,900} \times \times (Al_{0,070}Si_{1,930})_{2,000}O_6$ , з [12] —  $(K_{0,002}Na_{0,552} \times \times Ca_{0,032}Fe_{0,029}Mg_{0,684}Cr_{0,003}Ti_{0,008}Al_{0,680})_{1,990} \times \times (Al_{0,123}Si_{1,877})_{2,000}O_6$ . Натомість спроба знайти їм відповідні аналоги в літературних джерелах не дала позитивного результату. Омфацити, до яких вони найбільш подібні, містять принаймні вдвічі більше кальцію. Тому фазова належність цих включень залишається для нас поки що нез'ясованою.

Таким чином, піропи із досліджуваних ореолів містять такі самі включення, як і піропи з інших пошукових площ Побужжя. Це, на нашу думку, може свідчити про те, що всі вони походять з одних і тих же або велими подібних корінних порід. Такими, про що свідчать відповідні включення та особливості їх хімічного складу, могли бути кімберліти (включення рутилу), гранатові перидотити, подібні до альпійських або богемських (включення алюмосилікатної фази з високим вмістом натрію). На порівняно невисокі значення  $P$  і  $T$  утворення вивчених піропів вказують включення в них паргаситу. Для останнього, згідно з експериментальними даними [15], верхня межа стабільності складає 2,5–3,0 ГПа та 950–1000 °C.

**Висновки.** 1. Піропи мають значне поширення у середньосарматських відкладах західного схилу Бердичівського підняття. Місцями вони утворюють контрастні ореоли та окремі аномалії, де їх вміст складає від 300–350 до 1000–1500 знаків у перерахунку на стандартну 20-літрову пробу. Однотипність піропів із різних ореолів дозволяє припускати для них єдине або ідентичні корінні джерела.

2. Корінними джерелами піропів із середньосарматських відкладів Верхнього Побужжя могли бути кімберліти, гранатові перидотити, подібні до альпійських чи богемських, основні породи еклогітового типу. Температура і тиск їх утворення не перевищували 950–1000 °C та 2,5–3,0 ГПа.

3. Подібність піропів із бучацьких і середньосарматських відкладів Верхнього Побужжя і балтських пісків Середнього Побужжя свідчить про те, що, скоріш за все, всі вони походять із одних і тих же або подібних, імовірно місцевих, корінних порід.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Афанасьев В.П., Зинчук Н.Н., Похиленко Н.П. Поисковая минералогия алмаза. — Новосибирск : ГЕО, 2010. — 650 с.
2. Вишневский А.А. Хромсодержащие пиропы из балтских отложений Среднего Побужья (Украина) // Минерал. журн. — 1994. — 16, № 2. — С. 97–106.
3. Вишневский О.А. Твердофазові включення незвичайного складу в піропі з балтських відкладів Середнього Побужжя // Зап. Укр. мінерал. т-ва. — 2008. — 5. — С. 115–118.
4. Вишневский О.А., Колесник Ю.М., Вишневский А.С. та ін. Піроп з кристалічними включеннями з балтських відкладів Середнього Побужжя // Доп. АН УРСР. Сер. Б. — 1985. — № 4. — С. 9–14.
5. Вуйко В.И., Вишневский А.А., Цымбал С.Н., Чеботарев В.А. Оптико-спектроскопические и колориметрические параметры пиропа и пироп-альмандина из осадочных отложений Среднего Побужья // Минерал. журн. — 1983. — 5, № 3. — С. 42–49.
6. Гейко Ю.В., Гурский Д.С., Лыков Л.И. и др. Перспективы коренной алмазоносности Украины. — Київ-Львов : Центр Европы, 2006. — 223 с.
7. Дружинін Л.М., Грицук К.П., Лавров Д.А., Смирнов Г.І. До знахідки крупних зерен піропу в балтських відкладах // Доп. АН УРСР. Сер. Б. — 1976. — № 6. — С. 491–493.
8. Мацюк С.С., Крюков А.В., Вишневский А.А., Овчинников Ю.И. Сравнительное исследование состава и свойств гранатов щелочно-базальтовых трубок Минусинской впадины и кимберлитов Якутии // Минерал. журн. — 1985. — 7, № 4. — С. 18–29.
9. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. — Новосибирск : Наука, 1974. — 261 с.
10. Харьков А.Д., Квасница В.Н., Сафонов А.Ф., Зинчук Н.Н. Типоморфизм алмаза и его минералов-спутников из кимберлитов. — Київ : Наук. думка, 1989. — 198 с.
11. Цымбал С.Н., Кицинская З.А., Лавров Д.А. и др. Пиропоносность балтских отложений левобережной части Среднего Побужья // Геохимия и рудообразование. — 1980. — № 8. — С. 40–50.
12. Цымбал Ю.С. Включения пикроильменита и ассоциирующих с ним минералов в пиропах из терригенных отложений западной часті Українського щита // Мінерал. журн. — 2007. — 29, № 1. — С. 67–73.
13. Kimberlites II : The mantle and crust-mantle relationships. — Amsterdam : Elsevier, 1984. — 393 p.
14. Leake B.E., Woolley A.R., Arps C.E.S. et al. Nomenclature of amphiboles : report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association on New Minerals and Mineral Names // Can. Miner. — 1997. — 35. — P. 219–246.
15. Niida K., Green D.H. Stability and chemical composition of pargasitic amphibole in MORB pyrolite under upper mantle conditions // Contribs Mineral. and Petrol. — 1999. — 135. — P. 18–40.
16. Nimis P., Trommsdorff V. Revisited thermobarometry of the Alpe Arami and other garnet peridotites from

- the Central Alps // *J. Petrol.* — 2001. — **42**. — P. 103—115.
17. *Seifert A.V., Vrana S.* Bohemian garnet // *Bul. of Geosci.* — 2005. — **86**, No 2. — P. 113—124.
18. *Taylor L.A., Neal C.R.* Eclogites with oceanic crustal and mantle signatures from the Bellsbank kimberlite, South Africa, Part I : mineralogy, petrography, and whole rock chemistry // *J. Geol.* — 1989. — **97**. — P. 551—567.
19. *Vrana S.* Mineral inclusions in pyrope from garnet peridotites, Kolin area, central Czech Republic // *J. Geosci.* — 2008. — **53**. — P. 17—30.

Надійшла 21.10.2011

*А.А. Вишневский, А.В. Павлюк, В.Н. Павлюк*

**ПИРОПЫ ИЗ СРЕДНЕСАРМАТСКИХ  
ОТЛОЖЕНИЙ ВЕРХНЕГО ПОБУЖЬЯ (УКРАИНА)**

В статье обсуждаются результаты исследования и вопрос о происхождении пиропов из среднесарматских отложений Верхнего Побужья (Украина). Установлена их идентичность изученным ранее пиропам из других поисковых площадей Побужского региона. На основании этого высказано предположение, что все они происходят из одних и тех же либо подобных, ве-

роятно местных, коренных пород. Таковыми, судя по особенностям химического состава пиропов и выявленных в них минеральных включений, могли быть кимберлиты, гранатовые перидотиты, аналогичные альпийским или богемским, основные породы эклогитового типа, температура и давление образования которых не превышали 950—1000 °C и 2,5—3,0 ГПа.

*O.A. Vyshnevskyi, O.V. Pavliuk, V.M. Pavliuk*

**PYROPS FROM MIDDLE SARMATIAN DEPOSITS  
OF THE UPPER BUG AREA (UKRAINE)**

The results of SEM and microprobe investigation of pyropes from middle sarmatian deposits of the Upper Bug area (Ukraine) are presented and a question of their origin is discussed. It is shown that they are identical to earlier studied pyropes from other prospecting areas of Bug region. This allows to suppose that all pyropes of the named territory are originated from the same or similar, probably local rocks. As follows from the chemical composition of pyropes and exposed in them inclusions, it could be kimberlites, garnet peridotites, similar to those from Central Alps, or Bohemian Massif, mafic rocks of eclogite type, which were formed at temperatures and pressures lower than 950—1000 °C and 2.5—3.0 GPa.

УДК 549.731.13.057 : 544.178

**В.П. Иваницкий<sup>1</sup>, А.Б. Брик<sup>1</sup>, Н.А. Дудченко<sup>1</sup>,  
Э.В. Польшин<sup>2</sup>, Е.А. Калиниченко<sup>1</sup>, Ю.В. Карданец<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт геохимии, минералогии и рудообразования  
им. Н.П. Семененко НАН Украины  
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34  
E-mail: ndudchenko@igmof.gov.ua

<sup>2</sup> Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины  
03680, г. Киев-142, Украина, бульв. Вернадского, 36

## МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ИСКУССТВЕННЫХ МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ

С помощью мессбауэровской спектроскопии исследован фазовый состав и кристаллохимические особенности катионов железа в существующих фазах пяти образцов синтетических магнитных наночастиц, которые можно рассматривать в качестве аналогов биомагнетита. Мессбауэровские спектры образцов представлены неповторяющимся набором sextetов зеемановского расщепления и дублетов квадрупольного расщепления суперпарамагнитной природы. Для одного из образцов получена и объяснена температурная зависимость концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , которые находятся в суперпарамагнитном состоянии. Среди существующих фаз зафиксированы магнетит, маггемит, гематит и гидрогематит, содержащиеся в образцах в разных концентрациях.

**Введение.** Среди железосодержащих наноминеральных объектов особое место занимает биомагнетит, который образуется в результате жизнедеятельности живых организмов [2, 23]. Наночастицы, для которых используется термин "биомагнетит", представляют собой многофазные соединения различных оксидов и гидроксидов железа [2, 14, 16]. Биомагнетит, локализованный в бактериях, тканях насекомых, рыб, птиц и животных, а также в тканях мозга человека, наделен уникальными свойствами. Предполагают, что биомагнетит играет важную роль в процессах обработки и хранения информации, а также при ориентации биологических объектов в пространстве [2, 3, 14, 16].

Синтез аналогов биогенного магнетита и выяснение особенностей состояния железа в структуре составляющих его соединений открывают возможности для создания технических устройств обработки и хранения инфор-

мации с использованием принципов работы мозга. Совершенствование уже опробованных многочисленных технологий синтеза магнитных наночастиц [20, 22, 24] предполагает максимальное приближение условий синтеза к условиям формирования магнетита в живых объектах.

**Цель работы** — синтез наночастиц с заданными свойствами, которые можно было бы рассматривать как аналоги биомагнетита, а также исследование с помощью мессбауэровской спектроскопии их фазового состава, кристаллохимического состояния структурного железа в существующих фазах и внутренних магнитных полей на ядрах железа.

**Материалы и методы.** Было изучено пять образцов, синтезированных следующим образом: обр. 1, 2 — методом соосаждения 4,0 мл 1 M раствора хлорида железа (III) и 1 мл 1 M сульфата железа (II) 1 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  в водном растворе; обр. 3 и 5 — соосаждением 4,0 мл 1 M раствора хлорида железа (III) и 1 мл 2 M сульфата железа (II) 1 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  в водном растворе; обр. 4 — соосаждением 4,0 мл 2 M раствора хлорида железа (III) и 1 мл 1 M суль-

© В.П. ИВАНИЦКИЙ, А.Б. БРИК, Н.А. ДУДЧЕНКО,  
Э.В. ПОЛЬШИН, Е.А. КАЛИНИЧЕНКО,  
Ю.В. КАРДАНЕЦ, 2012

фата железа (II) 1 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  в водном растворе. Время реакции для обр. 1—4 составило 40, 22, 14 и 26 мин соответственно. Полученные магнитные наночастицы обр. 1—4 покрывали 4%-м  $\gamma$ -аминопропилтриэтиоксисиланом. Для этого к суспензии наночастиц (50 мл) добавляли раствор: 2 мл  $\gamma$ -аминопропилтриэтиоксисилана в 50 мл 0,05 М КОН. Суспензию обрабатывали ультразвуком, помещали в термостат и инкубировали при температуре 90 °С при слабом ультразвуковом озвучивании на протяжении 2,5 ч. Полученный продукт тщательно промывали 0,05 М КОН, водой и спиртом. Наночастицы обр. № 5, полученные после соосаждения, покрывали кремнеземом путем гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в водно-спиртовой смеси. Для этого к суспензии наночастиц добавляли 10 мл этанола, 2 мл концентрированного  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 3 мл ТЭОС (98 %) по каплям, медленно механически перемешивая. Гидролиз ТЭОС проводили на протяжении 20 ч при нормальных условиях. Полученный продукт тщательно промывали 0,25 М КОН, водой и спиртом. К суспензии полученных наночастиц в воде добавляли 0,1 г хитозана в 1%-й уксусной кислоте и 8,25 г карбамида и инкубировали на протяжении 2 ч при температуре 95 °С. Полученный продукт вновь тщательно промывали 0,25 М КОН, водой и спиртом.

Время реакции лимитировалось скоростью осаждения магнитных наночастиц. В данном случае скорость осаждения частиц определялась временем изменения pH среды: чем быстрее меняется pH, тем быстрее осаждаются частицы. То есть в реакции с меньшим временем протекания pH среды менялась быстрее, чем в реакции с большим временем протекания. Таким образом, в результате реакции образовывались разные фазы железосодержащих минералов.

Концентрация исходных солей железа также влияет на формирование различных железосодержащих фаз. Поэтому для исследования влияния концентрации на конечный продукт были выбраны методы синтеза с использованием разных концентраций солей железа.

Известно, что от вида противоиона зависит размер получаемых наночастиц. В наших предыдущих исследованиях было показано, что в случае использования сульфата двухвалентного железа образуются частицы размером до 50 нм, а хлорида двухвалентного железа — до

10 нм. Поскольку целью данной работы было получение наночастиц с заданными свойствами, в том числе с размером наночастиц приблизительно 50 нм, то в качестве противоиона был выбран сульфат-ион.

В качестве метода исследования синтезированных наночастиц использовали эффект Мессбауэра (ядерный гамма-резонанс) на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ , позволяющий идентифицировать фазовый состав синтезированных соединений, валентное состояние, координацию и магнитные свойства катионов железа в каждой из существующих фаз. Мессбауэровские спектры (МС) получены на установке постоянных ускорений с использованием источника  $^{57}\text{Co}$  в матрице хрома. Спектры снимали при комнатной температуре (296 К) и температуре кипения жидкого азота (77 К). Обработка спектров проведена с помощью метода наименьших квадратов по программе *Univet2*. Интенсивности линий поглощения в каждом секстете магнитного расщепления считались равными попарно 1—6, 2—5 и 3—4, а полуширины всех шести линий принимались одинаковыми. Изомерные сдвиги приведены по отношению к  $\alpha$ -железу.

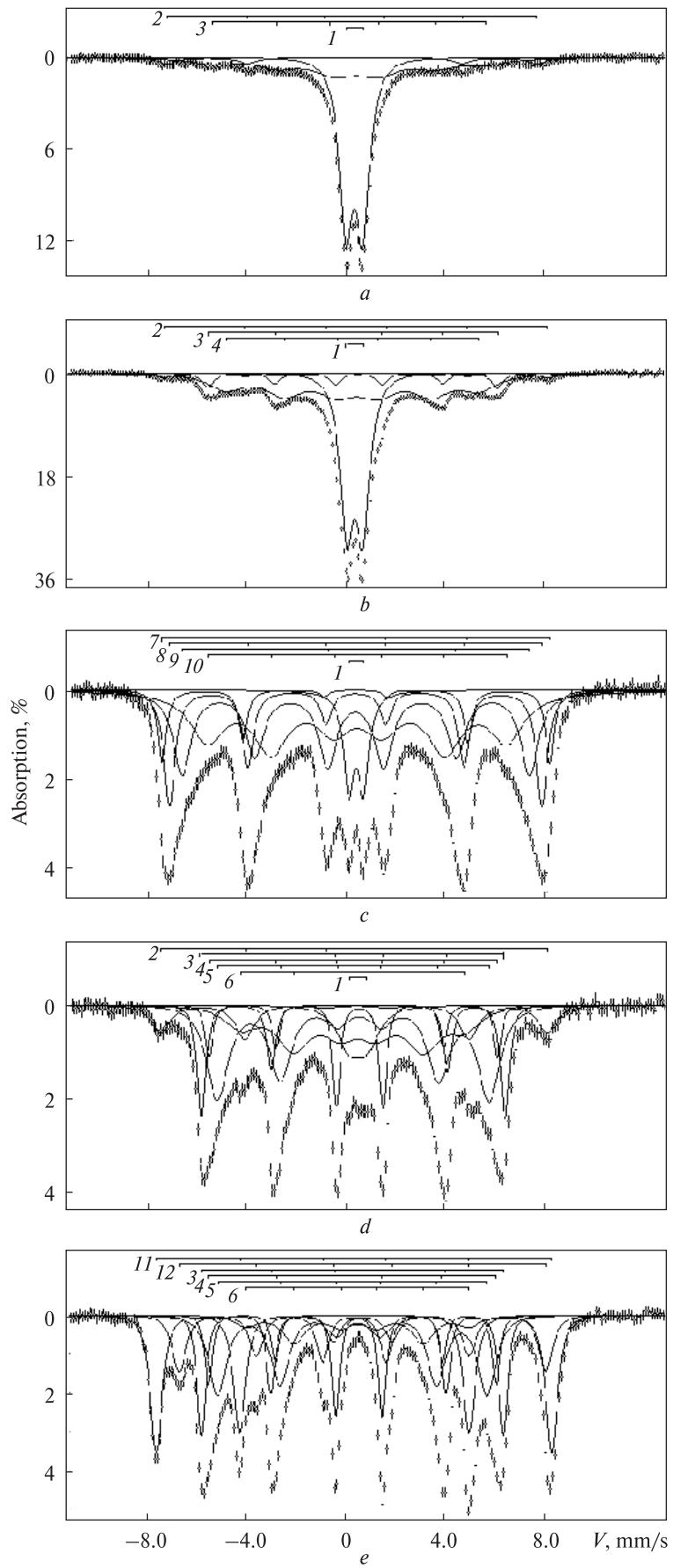
**Экспериментальные результаты и их обсуждение. Мессбауэровские исследования при комнатной температуре.** МС образцов при комнатной температуре показаны на рис. 1. Спектры первых четырех образцов носят релаксационный характер, линии поглощения магнитного расщепления уширены и асимметричны по ширине. На релаксационный характер спектров указывает некоторый их прогиб, большие значения полуширин линий поглощения и преобладающие для некоторых из выделенных секстетов интенсивности внутренних линий поглощения. Такое поведение спектров естественно связать с ультрадисперсностью частиц, наличием в них широкого профиля распределения по размерам и проявлением вкладов приповерхностных ионов. Эти же факторы указывают на связь дублетов квадрупольного расщепления с суперпарамагнитным (СПМ) состоянием части ионов железа в составе существующих фаз ультрадисперсных частиц. Параметры всех образцов приведены в табл. 1. Площади дублетной компоненты для обр. 1—4 составили ~60, 44, 7 и 7 % соответственно. Значения изомерного сдвига дублетов изменялись от 0,33 до 0,43 мм/с, а квадрупольного расщепления от 0,58 до 0,72,

*Рис. 1.* МС синтетических магнитоупорядоченных наночастиц оксидов и гидроксидов железа при комнатной температуре: *a–e* — обр. 1–5 соответственно. Штрихами над спектрами показаны положения линий поглощения: *дублетов квадрупольного расщепления*: 1 — ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в СПМ состоянии; *секстетов магнитного расщепления*: 2 — гематита, 3–6 — гетита, 7–10 — маггемита, 11, 12 — ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрических (*A*),  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрических (*B*) позициях структуры магнетита соответственно

*Fig. 1.* Mössbauer spectra of synthesised magnetic-ordered nanoparticles of iron oxides and hydroxides at room temperature: *a–e* — samples 1–5, correspondingly. Position of the absorption lines is shown by dash lines above the spectra: *doublet of quadrupole splitting*: 1 —  $\text{Fe}^{3+}$  ions in superparamagnetic state; *sextet of magnetic splitting*: 2 — attribute to haematite, 3–6 — goethite, 7–10 — maghemite, 11, 12 —  $\text{Fe}^{3+}$  ions in tetrahedral (*A*),  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  in octahedral (*B*) positions of magnetite structure, correspondingly

т. е. были характерными для ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в высокоспиновом состоянии.

Спектр обр. 1 (рис. 1, *a*) аппроксимирован суммой двух уширенных секстетов магнитного расщепления и дублета квадрупольного расщепления. На основании сопоставления литературных данных [6, 8, 17, 22, 27] с полученными параметрами указанных секстетов, второй из них, более интенсивный (33,8 %) и описываемый большим значением квадрупольного расщепления (0,30 мм/с), может быть связан с резонансным поглощением ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в структуре гетита. Большая полуширина линий поглощения этого секстета объясняется влиянием на состояние структурных октаэдрических катионов и их магнитные свойства размеров частиц, дефектности их развитой поверхности, отклонений от стехиометрии состава, которые ведут к нарушению антиферромагнитной структуры кристаллитов [26]. Причиной уширения также может быть образование неэквивалентных позиций ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , вызванных об-



воднением структуры и образованием гидратированных разновидностей гетита —  $\alpha\text{-FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [6]. Ввиду низкой интенсивности этого секстета и проявления его в МС, имеющем релаксационный характер, разделение его на составляющие компоненты не проводилось. Да и сама проблема разрешения такого МС на составляющие, отстоящие друг от друга на расстоянии менее полуширины линии поглощения, относится к классу некорректных задач, не имеющих однозначного решения [12]. Более интенсивные вклады гетита в МС обр. 2, 4 и 5 разделены нами на два секстета для первого из них и четыре — для последующих двух. Заметим, что полуширины линий секстетов позволяют дальнейшее их деление, что, однако, не вносит существенных поправок в относительные содержания отдельных фаз. Значения внутренних магнитных полей  $H_{\text{вн}}$  на ядрах ионов  $\text{Fe}^{3+}$  составили от 379 до 277 кЭ. Изменение их значений мо-

жет быть связано как с неэквивалентностью состояний ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (влияние гидратации структуры [6]), так и с изменением размеров частиц [26]. Условия синтеза образцов допускают возможность обводнения структур образуемых железосодержащих фаз. Известно [6], что в ранних мессбауэровских исследованиях гетитов, в которых авторами не был проведен анализ элементного состава образцов, стехиометрии Fe и  $\text{H}_2\text{O}$ , аппроксимацию МС проводили одним или двумя секстетами со значениями  $H_{\text{вн}}$  от 389 до 282 кЭ.

Различия в числе разрешаемых секстетов и их параметрах могут быть также связаны с неоднородностью магнитной и кристаллической структур самих частиц [5]. Предполагается, что ионы железа, расположенные ближе к поверхности ультрадисперсных частиц, описываются секстетами с меньшими значениями внутренних магнитных полей ( $H_{\text{вн}}$ ) по сравнению с ионами глубинных слоев. При этом

**Таблица 1. Параметры МС синтезированных образцов при комнатной температуре**  
**Table 1. Parameters of Mössbauer spectra of synthesised samples at room temperature**

Номер образца	Фаза	Положение иона	$H_{\text{вн}}$ , кЭ	И.С.	К.Р.	$\Gamma$	$S, \%$
1	Гематит	$\text{Fe}^{3+}$	464	0,26	0,13	0,85	5,9
	Гетит	$\text{Fe}^{3+}$	343	0,26	0,30	1,94	33,8
	СПМ	$\text{Fe}^{3+}$	0	0,33	0,68	0,63	60,3
2	Гематит	$\text{Fe}^{3+}$	478	0,30	0,16	0,64	2,2
	Гетит	$1\text{Fe}^{3+}$	365	0,35	0,21	0,65	8,9
		$2\text{Fe}^{3+}$	340	0,38	0,36	0,41	7,9
		$3\text{Fe}^{3+}$	293	0,31	0,14	1,36	35,2
	СПМ	$\text{Fe}^{3+}$	0	0,31	0,62	0,62	45,8
3	Маггемит	$1\text{Fe}^{3+}$	484	0,33	0,02	0,40	8,4
		$2\text{Fe}^{3+}$	464	0,33	0,01	0,54	19,0
		$3\text{Fe}^{3+}$	433	0,33	0,01	0,88	30,1
		$4\text{Fe}^{3+}$	373	0,40	0,04	1,67	35,3
		$\text{Fe}^{3+}$	0	0,37	0,58	0,49	7,2
	СПМ	$\text{Fe}^{3+}$	0	0,43	0,72	1,14	7,1
4	Гематит	$\text{Fe}^{3+}$	483	0,33	0,12	0,91	9,8
	Гетит	$1\text{Fe}^{3+}$	379	0,36	0,25	0,42	13,0
		$2\text{Fe}^{3+}$	360	0,37	0,26	0,36	12,3
		$3\text{Fe}^{3+}$	339	0,36	0,25	1,05	33,6
		$4\text{Fe}^{3+}$	279	0,33	0,22	1,59	24,2
	СПМ	$\text{Fe}^{3+}$	0	0,43	0,72	1,14	7,1
	Магнетит	$\text{Fe}^{3+}_{A+B}$	493	0,31	0,02	0,57	27,8
5	Гетит	$\text{Fe}^{2+}_B$	457	0,65	0,01	0,66	13,0
		$1\text{Fe}^{3+}$	376	0,36	0,24	0,42	13,4
		$2\text{Fe}^{3+}$	358	0,37	0,27	0,38	13,4
		$3\text{Fe}^{3+}$	335	0,36	0,24	0,87	23,8
		$4\text{Fe}^{3+}$	277	0,40	0,05	1,06	8,6

П р и м е ч а н и е. Здесь и в табл. 2, 3:  $H_{\text{вн}}$  — внутреннее магнитное поле на ядре железа; И.С. — изомерный сдвиг; К.Р. — квадрупольное расщепление;  $\Gamma$  — полуширина линий поглощения;  $S$  — относительная площадь компоненты. Ошибка измерения  $H_{\text{вн}}$  —  $\pm 5$  кЭ, И.С., К.Р.,  $\Gamma$  —  $\pm 0,03$  мм/с,  $S$  —  $\pm 5\%$ .

между ядром частицы и ее поверхностным слоем располагается переходный слой толщиной 25–35 Å, в котором по мере приближения к поверхности  $H_{\text{вн}}$  понижается. Суммарная толщина переходного и поверхностного слоев — около 40 Å.

Из мессбауэровских исследований разно-размерных частиц  $\alpha$ -FeOOH при комнатной температуре известно о существовании корреляции между размерами частиц и значениями  $H_{\text{вн}}$  на ядрах магнитоупорядоченных ионов железа. Показано [26], что частицы <200 Å характеризуются дублетом квадрупольного расщепления с параметрами, близкими к полученным нами, а МС частиц 200–850 и >2000 Å описываются секстетами магнитного расщепления с  $H_{\text{вн}} = 360$  и 381 кЭ соответственно. В МС, полученных при температуре жидкого азота, указанные значения  $H_{\text{вн}}$  увеличиваются до 491 и 501 кЭ соответственно. Эти данные позволяют судить о возможном существовании в изученных нами продуктах синтеза широкого профиля распределения частиц по размерам.

Отметим, что в МС обр. 1, 2 и 4 (рис. 1, *a*, *b*, *d*; табл. 1) среди нескольких секстетов выделено по одному низкоинтенсивному. Они характеризуются максимальными значениями  $H_{\text{вн}}$ , равными 464, 478 и 483 кЭ и значениями относительной площади ~6, 2 и 10 % соответственно. Значения квадрупольного расщепления (К.Р.) свидетельствуют, что отвечающей за резонансное поглощение структуре свойственно отклонение от кубической симметрии, характерной для шпинельных структур — магнетита и маггемита (~0 мм/с). Они больше тяготеют к таковым для гематита (~0,17 мм/с), структуре которого свойственно искажение координационного октаэдрического окружения катионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Приведенные значения  $H_{\text{вн}}$  находятся в пределах их изменения для мелкодисперсного гематита [8, 22, 25]. Исходя из приведенной информации, рассматриваемые секстеты мы предположительно связали с резонансным поглощением  $\text{Fe}^{3+}$  в структуре гематита.

Напомним, что гидрогетит обладает слабыми ферромагнитными свойствами, проявление которых связывают с неоднородностями, вносимыми в структуру дополнительной водой, но отнюдь не ее концентрацией [1]. Слабый ферромагнетизм обусловлен нарушением этими неоднородностями коллинеарности спи-

нов  $\text{Fe}^{3+}$  и появлением нескомпенсированных магнитных моментов. Суммарная изменчивость ферромагнитных свойств гидрогетита определяется не только влиянием степени структурных неоднородностей, но и концентрацией магнитных продуктов дегидратации структуры и текстурными особенностями частиц. Нарушение коллинеарности спинов структурными дефектами и проявление слабого ферромагнетизма свойственно и другим антиферромагнетикам, в частности гематиту. Именно этими свойствами антиферромагнетиков — гематита и гетита, входящими в состав обр. 1, 2 и 4, объясняются низкие значения их намагниченности насыщения ( $\sim 10 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ ), по сравнению с обр. 3 и 5 ( $55 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ ), содержащими в своем составе ферримагнетики маггемит и магнетит. Идентификацию МС обр. 3 и 5 проводили с использованием наших подходов применительно к наночастицам подобного состава [8, 10, 23] (рис. 1, *c*, *e*; табл. 1). Среди сосуществующих фаз установлены магнитоупорядоченный маггемит и СП фаза (обр. 3), магнетит и гетит (обр. 5). Параметры данного гетита подобны таковым гетита обр. 4.

Вид и параметры МС магнетита обр. 5 характерны для ультрадисперсных его частиц. Известно [10], что соотношение интенсивностей линий поглощения секстетов резонансного поглощения ионов железа в *B*- и *A*-подрешетках структуры  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  характеризует степень делокализации электронов, участвующих в электронном обмене между ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в *B*-позициях по схеме Вервея. При некоторой температуре, называемой температурой Вервея ( $T_B$ ), электронный обмен "замораживается" и магнетит переходит из металлического состояния в диэлектрическое. Аналогичный эффект исключения электронов из обмена между разновалентными ионами железа в *B*-подрешетке наблюдается также с уменьшением размера частиц магнетита [10]. Для магнетита со средним диаметром частиц 200 Å имеет место диэлектрическое состояние, при котором соотношение площадей секстетов  $S_B/S_A$  в МС понижается до значения 0,5 для стехиометрического магнетита и несколько меньше для его окисленных разностей. При этом  $S_B$  (секстет с меньшим значением  $H_{\text{вн}}$ ) диагностируется как поглощение на ядрах ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в *B*-позициях, а  $S_A$  (секстет с большим значением  $H_{\text{вн}}$ ) — ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в *A*- и *B*-позициях. Исследование температур-

ной зависимости  $S_B/S_A$  разноразмерных частиц магнетита в диапазоне 90–300 К показало [10], что с уменьшением размеров частиц  $T_B$  повышается по сравнению с ее значением для массивного обр. (120 К). Для частиц со средним диаметром  $D_{\text{cp}} = 200 \text{ \AA}$  она составляет  $\sim 300$  К. При этом при  $T = 300$  К наблюдается уменьшение значения намагниченности насыщения в четыре раза. Соотношение  $S_B/S_A$  при этом уменьшилось до значения  $0,6 \pm 0,2$ , по сравнению с его значением  $1,7 \pm 0,3$  для частиц с  $D_{\text{cp}} = 2200$  и  $3500 \text{ \AA}$ . В нашем случае соотношение  $S_B/S_A = 0,464$ , что несколько меньше значения для стехиометрического магнетита и может быть связано с некоторым окислением ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в  $B$ -позициях. Мессбауэровское исследование обр. 5 при температуре жидкого азота (см. ниже) показало температурную стабильность соотношения  $S_B/S_A = 0,487$ . Это подтверждает достоверность нашей идентификации сектетов резонансного поглощения в МС магнетита (сектеты 11 и 12 на рис. 1, e и 2, e).

Отметим, что обр. 1 и 2 синтезированы с использованием близких технологий, включающих соосаждение исходных продуктов, покрытие полученных наночастиц 4 %-м  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом и обработку суспензии ультразвуком. Различались они только по времени, затраченному на реакции соосаждения исходных компонентов. Для первого из них оно составило 40, для второго — 22 мин. МС этих образцов (рис. 1, a, b) отражают аналогичный фазовый состав, но различаются по относительному вкладу магнитной (39,7 и 56,4 %) и парамагнитной компонент (60,3 и 43,6 %). Различия в структуре МС этих образцов естественно связать с разницей во времени реакции соосаждения реагирующих компонентов и влиянием на время релаксации магнитного момента. Это влияние обусловлено отличиями в формировании магнитных наночастиц разной формы и размеров, дисперсности, а также плотности упаковки атомов железа в них, что широко освещено в литературе [1, 5, 9 и др.]. В многообразие причин, влияющих на время релаксации магнитного момента наночастиц, существенный вклад вносит и ультразвуковая обработка получаемых суспензий. Парамагнитный дублет разной относительной интенсивности существует только в МС первых четырех из пяти изученных образцов, которые в процессе син-

теза были подвергнуты ультразвуковой обработке. Вероятно, роль обработки суспензий малыми ультразвуковыми нагрузками состояла в уменьшении плотности упаковки осаждаемых наночастиц, определяющей энергию магнитного межчастичного взаимодействия. Последняя существенно влияет на время релаксации магнитного момента частиц ( $\tau$ ). Аналитическое выражение для  $\tau$  с учетом энергии магнитного межчастичного взаимодействия можно записать в виде [5]:

$$\tau = 1/f_0 \cdot \{\exp[(KV + \mu H)/kT]\}, \quad (1)$$

где  $f_0$  — некоторый частотный фактор, слабо зависящий от размеров частиц, температуры и магнитокристаллической анизотропии;  $K$  — константа анизотропии;  $V$  — объем частицы;  $\mu$  — магнитный момент частиц;  $H$  — некоторое магнитное поле, действующее на выделенную частицу со стороны окружающих ее частиц и зависящее от размера, формы частиц, межчастичного расстояния и температуры ( $T$ );  $k$  — постоянная Больцмана. Расчеты показывают, что энергия межчастичного магнитного взаимодействия  $\mu H$  может быть сравнима с тепловой. Поэтому значение этого параметра может существенно влиять на время релаксации магнитного момента и форму МС. Критерий наблюдения СПМ компоненты в МС — частота ларморовской прецессии ядерного спина во внутреннем магнитном поле меньше частоты спин-решеточной релаксации, т. е. частоты смены ориентации или знака результирующего электронного спина. Существование некоторого распределения частиц по размерам, анизотропии формы и межчастичного магнитного взаимодействия вызывает одновременное проявление в МС магнитной и парамагнитной компонент в некотором температурном интервале, близком к температуре блокировки.

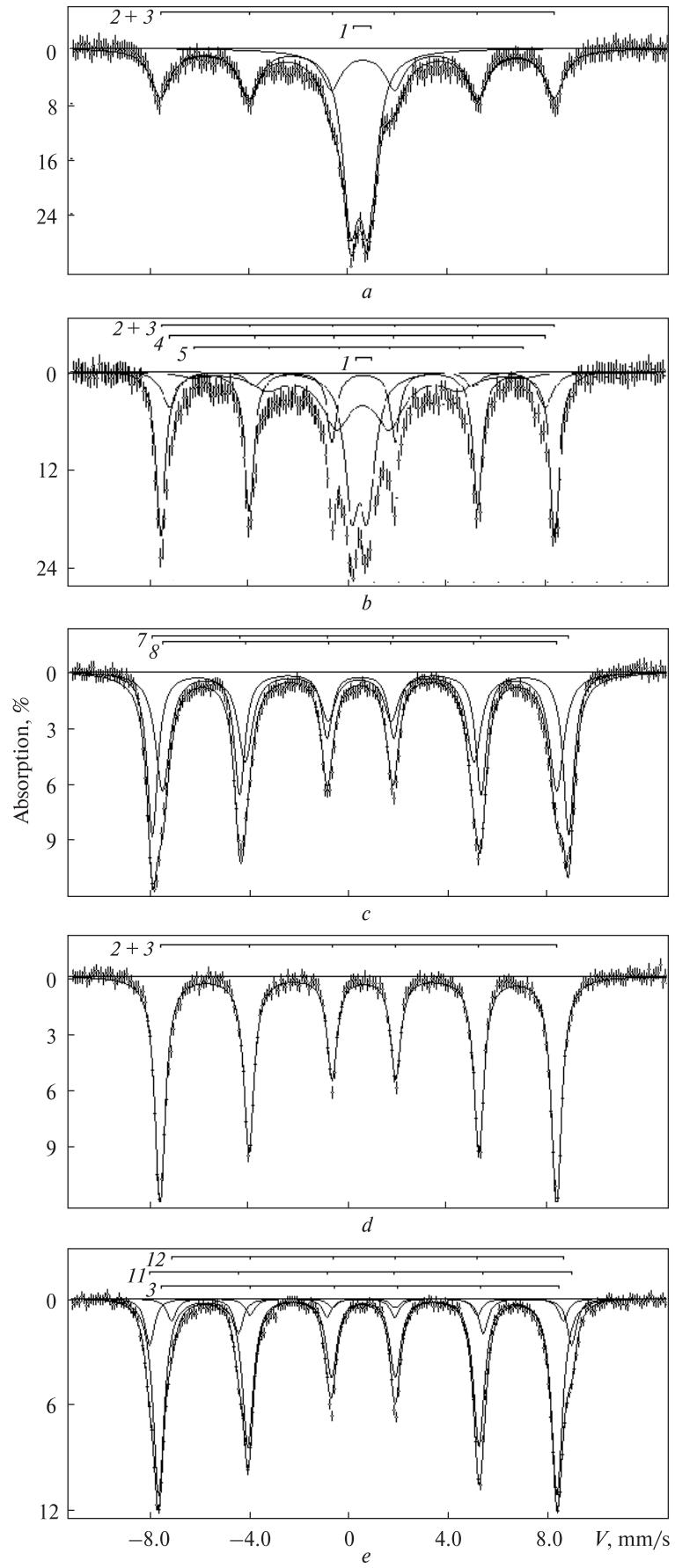
Обработка продуктов синтеза (обр. 1–4) ультразвуком сопровождалась появлением в их МС совместно с магниторасщепленной компонентой СПМ компоненты. Однако при равном времени обработки всех четырех образцов интенсивность СПМ компоненты индивидуальна для каждого из спектров. Вероятно, условия синтеза образцов оказали доминирующее индивидуальное влияние на номенклатуру образуемых фаз, размеры и форму частиц, состояние атомов железа в структурах составляющих фаз. Различия в номенклатуре

*Рис. 2. МС синтетических магнитоупорядоченных наночастиц оксидов и гидроксидов железа при температуре жидкого азота: a–e — обр. 1–5 соответственно. Штрихами над спектрами показаны положения линий поглощения соответственно нумерации, принятой на рис. 1*

*Fig. 2. Mössbauer spectra of synthesised magnetic-ordered nanoparticles of iron oxides and hydroxides at temperature of liquid nitrogen: a–e — samples 1–5, correspondingly. Position of the absorption lines is shown by dash lines above the spectra, according to the numbering of Fig. 1*

фаз, их конституции и физико-химических свойствах синтезированных соединений обусловили неидентичный отклик соединений на ультразвуковые нагрузки. Возможно, изменение физико-химических свойств под влиянием ультразвуковой обработки преимущественно сводится к изменению энергии решетки кристаллов и энергии межчастичного магнитного взаимодействия ( $\mu H$ ) за счет изменения плотности упаковки наночастиц.

*Мессбауэровские исследования при температуре жидкого азота.* МС изученных образцов при температуре 77 К показаны на рис. 2, а их параметры приведены в табл. 2. Сравнение МС, полученных при температурах экспозиции комнатной и жидкого азота, показывает, что понижение температуры вызывает частичное уменьшение интенсивностей линий парамагнитных дублетов для обр. 1, 2 и полное их сворачивание для обр. 3, 4 при одновременном повышении интенсивностей линий секстетов магнитного расщепления. Трансформация магнитных компонент сопровождается сужением и симметризацией линий поглощения, увеличением и сближением значений магнитных расщеплений для секстетов всех фаз. Эти изменения соответствуют закономерностям поведения МС как массивных образцов оксидов и гидроксидов железа при понижении температуры их



экспозиции [13], так и нанодисперсных, для которых наблюдается проявление суперпарамагнетизма [5, 9, 11, 15, 21, 25, 26].

Сужение и симметризация суммарных резонансных линий секстетов вызвали необходимость аппроксимации МС меньшим числом составляющих компонентов (см. рис. 2 и табл. 2). Указанные низкотемпературные изменения не позволили выделить индивидуальный низкоинтенсивный вклад гематита в суммарные МС обр. 1, 2 и 4, проявление которого в спектрах, снятых при комнатной температуре, было более очевидным. Предполагаем, что его вклад в МС обеих температурных экспозиций по величине остается неизменным. Этот вклад в низкотемпературные МС суммируется с вкладами основных магнитных фаз и отражен в интенсивностях секстетов, описываемых максимальными значениями внутренних магнитных полей на ядрах железа  $H_{\text{вн}}$ . Изменения, наблюдавшиеся для обр. 1–4, могут быть интерпретированы с точки зрения явления суперпарамагнетизма.

Известно, что с уменьшением размеров частиц магнитоупорядоченных веществ под действием тепловых флуктуаций происходит релаксация магнитных моментов, приводящая к исчезновению намагниченности и переходу вещества в СПМ состояние. Для однодоменных одноосных частиц в отсутствие внешнего магнитного поля время релаксации магнитных моментов изменяется по закону [11, 15]:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(KV/kT), \quad (2)$$

где обозначения соответствуют таковым из

уравнения (1), а значение  $\tau_0$  порядка  $10^{-9}$  с. Справедливость уравнения (2) для данного объема частиц достигается при некоторой температуре, называемой температурой блокировки. С уменьшением размеров частиц или повышением температуры тепловые флуктуации магнитного момента приводят к разрушению сверхтонкой структуры (СТС) в МС, что сопровождается уширением линий и постепенным их размыванием с трансформацией СТС в парамагнитный дублет [21]. Понижение же температуры при неизменных размерах частиц вызывает снижение относительного вклада дублетной компоненты и соответствующее увеличение вклада компоненты СТС, сопровождаемое уменьшением размытия линий и их сужением. Эти изменения наблюдаются для низкотемпературных МС обр. 1–4 и аналитически могут быть описаны уравнением (2).

МС обр. 5 аппроксимирован суммой двух секстетов, связанных с резонансным поглощением на ядрах железа в тетра- и октаэдрических позициях структуры магнетита, и одного секстета — гетита (рис. 2; табл. 2). Суммы площадей секстетов магнетита (23,2 %) и гетита (76,8 %) в низкотемпературном МС существенно отличаются от таковых в МС, полученном при комнатной температуре для магнетита (40,8 %) и гетита (59,2 %). Различия могут быть объяснены увеличением вероятности безфононных процессов ( $f$ ) для гетита с понижением температуры экспозиции. Величина  $f$  зависит от среднеквадратичной амп-

**Таблица 2. Параметры МС синтезированных образцов при температуре жидкого азота**  
**Table 2. Parameters of Mössbauer spectra of synthesised samples at liquid nitrogen temperature**

Номер образца	Фаза	Положение иона	$H_{\text{вн}}, \text{ кЭ}$	I.С.	K.Р.	$\Gamma$	$S, \%$
				мм/с			
1	Гематит + гетит СПМ	$\text{Fe}^{3+}$	490	0,45	0,23	0,98	52,9
		$\text{Fe}^{3+}$	0	0,44	0,70	0,76	47,5
2	Гематит + гетит СПМ	1 $\text{Fe}^{3+}$	491	0,46	0,23	0,43	42,5
		2 $\text{Fe}^{3+}$	469	0,46	0,26	0,73	9,8
		3 $\text{Fe}^{3+}$	410	0,45	0,22	1,42	26,2
		$\text{Fe}^{3+}$	0	0,44	0,63	0,66	21,5
3	Магнетит	1 $\text{Fe}^{3+}$	520	0,45	0,01	0,51	50,5
		2 $\text{Fe}^{3+}$	492	0,42	0,00	0,70	49,5
4	Гематит + гетит	$\text{Fe}^{3+}$	495	0,47	0,23	0,49	100,0
5	Магнетит Гетит	$\text{Fe}^{3+}_{A+B}$	526	0,47	0,01	0,45	15,6
		$\text{Fe}^{2+}_B$	488	0,67	0,15	0,46	7,6
		$\text{Fe}^{3+}$	497	0,46	0,22	0,53	76,8

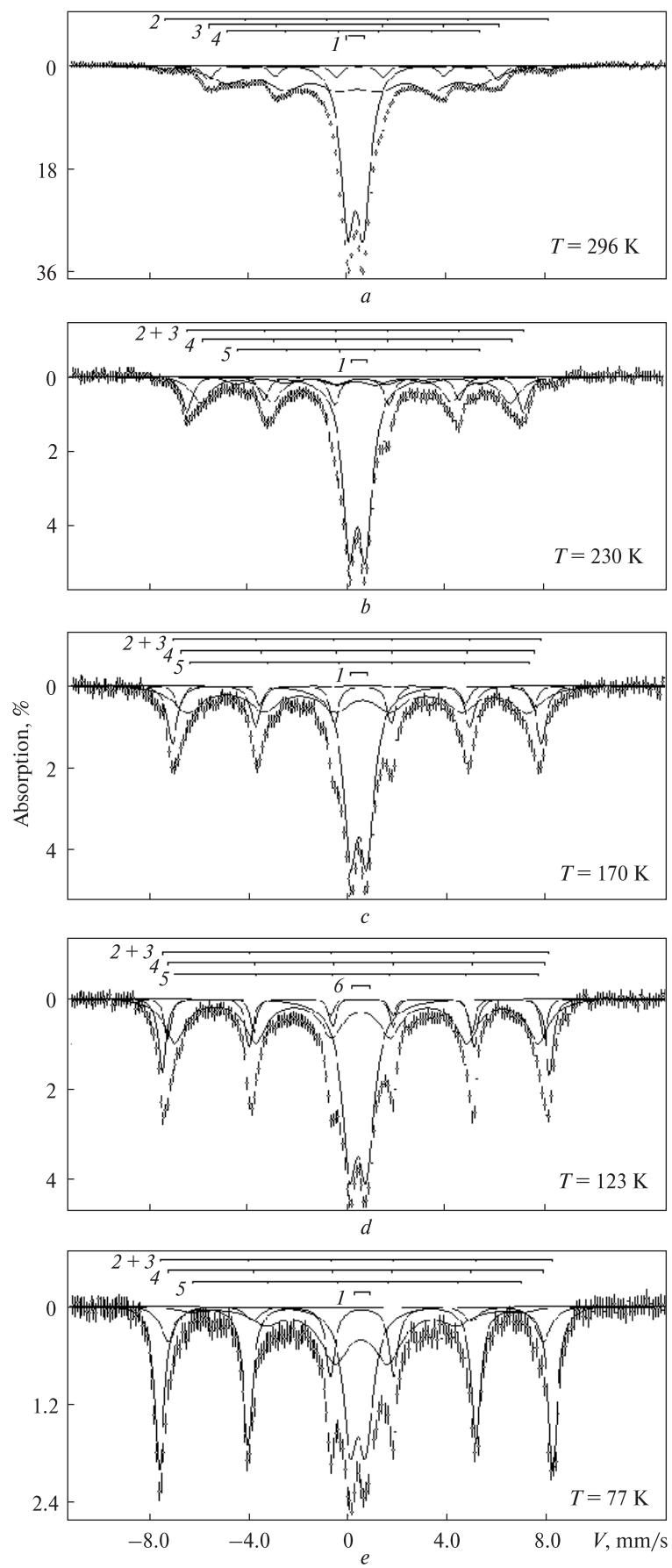
Рис. 3. МС обр. 2 при разных значениях температуры экспозиции. Штрихами над спектрами показано положение линий поглощения: 1 — дублета квадрупольного расщепления ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в СПМ состоянии; сектетов магнитного расщепления ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в структурах: 2 — гематита, 3—5 — гетита

Fig. 3. Mössbauer spectra of sample 2 at different temperatures of exposure. Position of the absorption lines is shown by dash lines above the spectra: 1 — doublet of quadrupole splitting of  $\text{Fe}^{3+}$  ions in superparamagnetic state; sextets of magnetic splitting of  $\text{Fe}^{3+}$  ions in the structure of: 2 — haematite, 3—5 — goethite

литуды колебаний резонансного ядра в направлении излучения гамма-квантов [4, 13] и увеличивается с понижением амплитуды. Полагаем, что замораживание воды, входящей в структуру гидрогетита, с понижением температуры измерений до 77 К приводит к уменьшению амплитуды колебаний ядра и к росту величины  $f$ . На практике для оценки последней используется интенсивность поглощения (площадь под кривой поглощения), которая пропорциональна величине  $f$  и концентрации резонансных ядер на единице площади образца. Согласно данным [7], относительные эффекты поглощения для магнетита, гематита и гетита при комнатной температуре составляют 3,8, 3,0 и 3,9 соответственно, т. е. близки для первого и третьего из названных минералов.

Соотношение площадей линий сектетов магнитного расщепления магнетита при переходе от комнатной температуры к температуре жидкого азота меняется незначительно, что свидетельствует о высокой температуре Вервея для магнетита, входящего в состав обр. 5.

Увеличенное значение К.Р. для сектета  $B$  магнетита свидетельствует об отклонении его структуры от кубической симметрии. Бо-



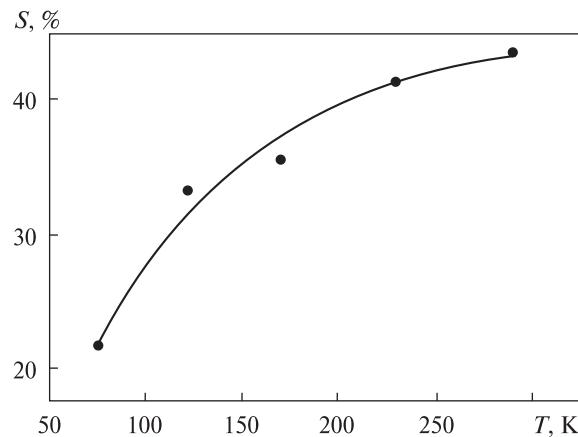


Рис. 4. Зависимость площади квадрупольного дублета ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в СПМ состоянии от температуры экспозиции обр. 2

Fig. 4. Dependence of quadrupole doublet square of  $\text{Fe}^{3+}$  ions in superparamagnetic state from exposure temperature of sample 2

льшие значения К.Р., зафиксированные также в [18, 19] при температуре жидкого азота, рассматриваются как подкрепление допущения Вервея о снижении симметрии структуры магнетита при охлаждении его ниже температуры фазового перехода, при которой происходит замораживание электронного обмена между ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ .

**Зависимость структуры МС и их параметров от температуры экспозиции.** В связи с прослеживанием релаксационного характера МС четырех образцов и наличием в них магнитных и парамагнитных компонент нами на примере обр. 2 сделана попытка проследить трансформацию магнитной структуры составляющих фаз при понижении температуры экспозиции образца от комнатной до жидкого азота. Фиксированные значения температуры экспозиции составили 296, 230, 170, 123 и 77 К. С понижением температуры экспозиции прослеживается трансформация МС, связанная с уменьшением вклада парамагнитной компоненты и увеличением магнитной (рис. 3; табл. 3). Суммарные линии поглощения секстетов магнитного расщепления при этом сужаются, а определяющие их значения  $H_{\text{BH}}$  увеличиваются. Такое поведение МС отражает переход вещества от СПМ к магнитоупорядоченному состоянию. Это явление связано с существованием некоторого профиля распределения наночастиц по объему и с увеличением времени релаксации их суммарных магнитных моментов с понижением температуры, что следует из уравнения (2).

Таблица 3. Параметры МС обр. 2 при разных значениях температуры экспозиции  
Table 3. Parameters of Mössbauer spectra of sample 2 at different exposure temperatures

T, K	Фаза	Положение иона	$H_{\text{BH}}$ , кЭ	И.С.			S, %
				К.Р.	$\Gamma$	мм/с	
296	Гематит	$\text{Fe}^{3+}$	478	0,30	0,16	0,64	2,2
		1 $\text{Fe}^{3+}$	365	0,35	0,21	0,65	8,9
		2 $\text{Fe}^{3+}$	340	0,38	0,36	0,41	7,9
		3 $\text{Fe}^{3+}$	293	0,31	0,14	1,36	35,2
	СПМ	$\text{Fe}^{3+}$	0	0,31	0,62	0,62	45,8
230	Гематит + гетит	1 $\text{Fe}^{3+}$	419	0,40	0,26	0,49	17,4
		2 $\text{Fe}^{3+}$	387	0,41	0,25	1,03	28,0
		3 $\text{Fe}^{3+}$	300	0,36	0,07	1,13	13,2
		$\text{Fe}^{3+}$	0	0,38	0,65	0,61	41,4
	СПМ						
170	Гематит + гетит	1 $\text{Fe}^{3+}$	460	0,44	0,24	0,47	17,1
		2 $\text{Fe}^{3+}$	442	0,43	0,26	0,40	11,6
		3 $\text{Fe}^{3+}$	424	0,46	0,22	1,41	35,9
		$\text{Fe}^{3+}$	0	0,41	0,66	0,64	35,4
	СПМ						
123	Гематит + гетит	1 $\text{Fe}^{3+}$	483	0,45	0,24	0,35	18,3
		2 $\text{Fe}^{3+}$	468	0,46	0,25	0,50	14,2
		3 $\text{Fe}^{3+}$	447	0,46	0,20	1,09	34,3
		$\text{Fe}^{3+}$	0	0,44	0,67	0,70	33,2
	СПМ						
77	Гематит + гетит	1 $\text{Fe}^{3+}$	491	0,46	0,23	0,43	42,5
		2 $\text{Fe}^{3+}$	469	0,46	0,26	0,73	9,8
		3 $\text{Fe}^{3+}$	410	0,45	0,22	1,42	26,2
		$\text{Fe}^{3+}$	0	0,44	0,63	0,66	21,5
	СПМ						

Изменение площади СПМ компоненты ( $S$ ) МС обр. 2 в зависимости от температуры получения спектров ( $T$ ) показано на рис. 4. Зависимость может быть описана экспоненциальным уравнением:

$$S = a \cdot \exp(-T/b) + c, \quad (3)$$

где значения постоянных  $a = -56,237$ ,  $b = 87,499$  и  $c = 45,275$  при значении фактора корреляции  $R = 0,978$ .

Уравнение позволяет оценить температуру полного разрушения парамагнитной компоненты, при которой ее площадь достигает нулевого значения. Вычисленное значение этой температуры составило 39 К. Столь широкий температурный диапазон перехода парамагнитного дублета в секстет, т. е. трансформации СПМ состояния ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в магнитоупорядоченное, может быть объяснен рядом возможных факторов (в том числе их суммарным воздействием), среди которых: 1) существование широкого профиля распределения частиц по размерам; 2) образование слабоупорядоченных кристаллической и магнитной структур на поверхности частиц, вероятно, связанных с нарушением трансляционной симметрии и дефектным характером поверхностного слоя, а также появлением новой фазы, отличной по физико-химическим свойствам от основной; 3) разброс плотности упаковки атомов железа в веществе.

**Выводы.** Пять ультрадисперсных образцов магнитоупорядоченных оксидов и гидроксидов железа синтезированы методом соосаждения разноконцентрированных водных растворов хлорида железа (III) и сульфата железа (II). Время реакции соосаждения и технология нанесения внешних покрытий были индивидуальны для каждого из образцов. Суспензии четырех образцов при добавлении вещества покрытия инкубировали при слабомощной ультразвуковой обработке в течение 2,5 ч.

С помощью мессбауэровских исследований при значениях температуры экспозиции от комнатной до жидкого азота установлены фазовый состав синтезированных соединений, валентность, координация и магнитное состояние катионов железа в существующих фазах.

Объяснены различия в характере МС образцов, определяемые условиями их синтеза и связанные с влиянием формы частиц, их размеров и межчастичного взаимодействия.

Установлено соответствие поведения МС при переходе температуры экспозиции от ком-

натной до жидкого азота закономерностям, наблюдаемым для ультрадисперсных частиц и описываемым явлением суперпарамагнетизма.

Изучена температурная зависимость трансформации дублета квадрупольного расщепления суперпарамагнитной природы в секстет магнитного расщепления для одного из образцов. Зависимость представлена аналитическим выражением в виде экспоненциального уравнения. Вычисленное согласно уравнению значение температуры полного разрушения дублетной компоненты и перехода ее в магнитоупорядоченную составило 39 К. Широкий диапазон температуры трансформации дублета в секстет, предположительно, объясняется влиянием ряда факторов, среди которых: 1) существование в образце широкого профиля распределения частиц по размерам; 2) образование слабоупорядоченных кристаллических и магнитных структур на поверхности частиц, связанных с нарушением трансляционной симметрии, дефектным характером поверхностного слоя.

Полученные результаты способствуют совершенствованию технологий синтеза магнитоупорядоченных наночастиц с заданными свойствами.

*Работа выполнена в рамках научного проекта 7/11-Н целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины "Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій".*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Багин В.И. Температурные превращения минералов гидрогематит-сидеритового ряда в магнетизме осадочных пород : Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — М., 1979. — 40 с.
2. Биогенный магнетит и магниторецепция. Новое о биомагнетизме : Пер. с англ. / Под ред. Дж. Киршвика, Д. Джонса, Б. Мак-Фаддена. — М. : Мир, 1989. — 907 с.
3. Брик А.Б., Шпак А.П., Розенфельд Л.Г. и др. Свойства магнитоупорядоченных минеральных включений, локализованных в тканях мозга // Материалы четвертого междунар. минерал. сем. "Теория, история, философия и практика минералогии". — Сыктывкар, 2006. — С. 24—25.
4. Верхейм Г. Эффект Мессбауэра. Принципы и применения. — М. : Мир, 1966. — 172 с.
5. Вознюк П.О. Исследование высокодисперсных магнитоупорядоченных систем методом ядерного гамма-резонанса : Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Киев, 1974. — 25 с.

6. Гендлер Т.С., Кузьмин Р.Н., Уразбаева Т.К. Исследование эффекта Мессбауэра в гидрогетите // Кристаллография. — 1970. — **21**, № 4. — С. 774—781.
7. Гольданский В.И., Даленко А.В., Егиозаров Б.Г. Гамма-резонансные методы и приборы для фазового анализа минерального сырья. — М. : Атомиздат, 1974. — 144 с.
8. Іваницький В.П., Брик О.Б., Дудченко Н.О. та ін. Особливості кристалохімічного стану катіонів заліза в синтетичних магнітовпорядкованих наночастинках оксидів і гідроксидів заліза за даними мессбауєрівської спектроскопії // Мінерал. журн. — 2011. — **33**, № 3. — С. 3—10.
9. Калиниченко Е.А. Влияние формы и размеров наночастиц магнетита на время релаксации магнитного момента // Там же. — **33**, № 2. — С. 42—48.
10. Крупянский Ю.С., Суздалев И.П. Размерные эффекты в малых частицах  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  // ЖЭТФ. — 1974. — **67**, № 2 (8). — С. 736—743.
11. Суздалев И.П. О суперпарамагнетизме ультрамалых частиц антиферромагнетиков // ФТТ. — 1970. — **12**, № 4. — С. 988—990.
12. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. — М., 1979. — 285 с.
13. Химические применения мессбауэровской спектроскопии / Под ред. В.И. Гольданского, Л.М. Крижанского, В.В. Храпова. — М. : Мир, 1970. — 502с.
14. Шпак А.П., Розенфельд Л.Г., Брик О.Б. та ін. Магнітний резонанс магнітовпорядкованих частинок у тканинах мозку // Фізіол. журн. — 2005. — **51**, № 5. — С. 16—22.
15. Ayoub N., Kobeissi M.A., Chantrell R.W. et al. Magnetic and Mössbauer studies of finely dispersed iron particles // J. Phys. F : Met. Phys. — 1985. — **15**, No 10. — P. 2229—2235.
16. Brik A. B. Anomalous signals registered by EPR spectrometer in nanoscale particles of organic and mineral components of biominerals // Mineral. Journ. (Ukraine). — 2002. — **24**, No 5/6. — P. 29—39.
17. Dudchenko N.O., Ivanitskyy V.P., Brik A.B. Saturation magnetization and phase composition of synthesised magnetic nanoparticles // Proc. of 1<sup>st</sup> Intern. Conf. "Nanomaterials : Applications and Properties (NAP-2011)". — Alushta, 2011. — P. 176—180.
18. Evans B.J., Haffner S.S.  $\text{Fe}^{57}$  Hyperfine Fields in magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) // J. Appl. Phys. — 1969. — **40**, No 3. — P. 1411—1413.
19. Ito A., Ono K., Ishikawa Y. A study of the low temperature transition in magnetite // J. Phys. Soc. Japan. — 1963. — **18**, No 10. — P. 1465—1473.
20. Laurent S., Forge D., Port M. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications // Chem. Rev. — 2008. — **108**, No 6. — P. 2064—2110.
21. Schuele W.J., Shtrikman S., Traves D. Observation of superparamagnetism by the Mössbauer Effect // J. Appl. Phys. — 1965. — **36**, No 3 (pt. 2). — P. 1010—1011.
22. Shpak A.P., Brik A.B., Dudchenko N.O. et al. Properties of nanoscale magnetically ordered particles of iron oxides and hydroxides, synthesised by different technologies // Mineral. Journ. (Ukraine). — 2010. — **32**, No 1. — P. 5—13.
23. Shpak A.P., Brik A.B., Karbovskiy V.L., Rozenfeld L.G. Properties of nanoscale particles on the basis of metals localized into biological tissues // Progr. Phys. Metals. — 2003. — **4**, No 4. — P. 303—336.
24. Tartaj P., Morales M.P., Veintemillas-Verdaguer S. et al. Synthesis, properties and biomedical applications of magnetic nanoparticles : Handbook of Magnetic Materials. — Amsterdam : Elsevier, 2006. — 403 p.
25. Van der Kraan A.M. Mössbauer effect studies of surface ion of ultrafine  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  particles // Phys. status solidi (A). — 1973. — **18**, No 1. — P. 215—226.
26. Van der Kran A.M., Van Loef J.J. Superparamagnetism in submicroscopic  $\alpha\text{-FeOOH}$  particles observed by the Mössbauer effect // Phys. Lett. — 1966. — **20**, No 6. — P. 614—616.
27. Van der Woude, Dakker A.J. Mössbauer effect in  $\alpha\text{-FeOOH}$  // Phys. status solidi (B). — 1966. — **13**, No 1. — P. 181—193.

Поступила 01.12.2011

В.П. Іваницький, О.Б. Брик, Н.О. Дудченко, Е.В. Польшин, О.А. Калиниченко, Ю.В. Карданець

#### МЕССБАУЕРІВСЬКА СПЕКТРОСКОПІЯ СИНТЕТИЧНИХ МАГНІТОВПОРЯДКОВАНИХ НАНОЧАСТИНОК

За допомогою мессбауєрівської спектроскопії досліджено фазовий склад і кристалохімічні особливості катіонів заліза у фазах, що співіснують, п'яти зразків синтетичних магнітних наночастинок, які можна розглядати як аналоги біомагнетиту. Мессбауєрівські спектри зразків — це індивідуальний для кожного із них набір секстетів зееманівського розщеплення та дублетів квадрупольного розщеплення суперпарамагнітної природи. Для одного зі зразків визначено температурну залежність концентрації іонів  $\text{Fe}^{3+}$ , що перебувають в суперпарамагнітному стані. Серед фаз, що співіснують, зафіксовані магнетит, магеміт, гематит та гідрогетит, різну кількість яких вмішують додліжені зразки.

V.P. Ivanitsky, A.B. Brik, N.O. Dudchenko, E.V. Polshin, E.A. Kalinichenko, Yu.V. Kardanets

#### MÖSSBAUER SPECTROSCOPY OF SYNTHETIC MAGNETIC-ORDERED NANOPARTICLES

Five ultradisperse samples of magnetic-ordered iron oxides and hydroxides were synthesised by the method of co-precipitation using different concentrations of iron chloride (III) and iron sulfate (II). Samples differ from each other by co-precipitation time and technology of covering. Covering was carried-on under weak ultrasound treatment

during 2.5 h. Phase composition of synthesised compounds, valence state of iron cations, their coordination and magnetic state in coexisting phases were determined by Mössbauer studies at different exposure temperature from room temperature to liquid nitrogen temperature.

Differences in character of Mössbauer spectra of samples, that are determined by synthesis conditions and related to nanoparticles form, size and interparticle interaction, were explained. It was suggested, that role of weak ultrasound treatment, probably, associated with change of packing density of iron atoms in precipitating particles and determines the energy of interparticle interaction. Correspondence of Mössbauer spectra behaviour when changing the exposition temperatures from room temperature to temperature of liquid nitrogen to regularities, observed for ultradisperse particles and described by superparamagnetism effects, was established.

Temperature dependence of transformation of quadrupole splitting doublet, which is of superparamagnetic origin, into sextet of magnetic splitting, for sample 2, was studied. The dependence was expressed by analytical expression as exponential equation. Calculated value of temperature of doublet component complete disruption and its transition to magnetic-ordered component was 39 K. Wide temperature range of transformation of doublet to sextet, probably, could be explained by the influence of some factors: 1) wide range of particles size distribution in the sample; 2) formation of weakly-ordered crystal and magnetic structures on the surface of nanoparticles, that are connected with irregularity in translational symmetry and imperfect character of surface layer.

The results of this work would promote the improvement of synthesis technologies of magnetic-ordered nanoparticles with predetermined properties.

УДК 538.955

**А.Б. Брик, А.Л. Лариков**

Інститут геохімії, минералогії і рудообразування  
им. Н.П. Семененка НАН України  
03680, г. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладина, 34  
E-mail: larikov@igmof.gov.ua

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ НАНОКЛАСТЕРОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА КВАРЦЕВОГО ПЬЕЗОСЫРЬЯ

---

Впервые описана новая методика определения качества кварцевого сырья, которое используется для изготовления кварцевых пьезорезонаторов. Методика основана на определении отклика сигналов электронного парамагнитного резонанса алюминийсодержащих нанокластеров на внешние электрополевые воздействия. Описаны результаты определения внутренних хаотически ориентированных электрических полей в кварцевых резонаторах разного качества. Показано, что средняя величина внутренних электрических полей, обусловленных дефектами кристаллической решетки кварца,  $E_{cp}$ , определенная с помощью разработанной нами методики, уменьшается по мере увеличения добротности кварцевых резонаторов. Проведена теоретическая интерпретация полученных экспериментальных результатов, а также дано объяснение причин, которые обуславливают связь величины  $E_{cp}$  и добротности кварцевых резонаторов.

**Введение.** Природный кварц, являясь одним из наиболее распространенных минералов, остается в центре внимания современных минералогических исследований. В последнее время кварцевое сырье высокой чистоты пользуется повышенным спросом для производства оптоволоконных кабелей из кварцевого стекла. Кроме того, кварцевое сырье необходимо для изготовления кремниевых элементов для солнечных батарей, применение которых стремительно увеличивается в связи с растущей потребностью в альтернативных источниках энергии. Велик также интерес к кварцу как материалу для изготовления широко применяемых в электронике изделий из пьезокварца. Кварцевые пьезорезонаторы, используемые, в частности для стабилизации частоты, являются неотъемлемой частью практически всех радиоэлектронных устройств.

В Украине, которая нуждается в кварцевом сырье, в настоящее время почти не ведется его добыча. В связи с необходимостью импорта соответствующие предприятия либо прекратили, либо сократили производство изделий, использующих такое сырье [7]. Однако

это не означает, что такого сырья в Украине нет. Наиболее известный и исследованный потенциальный источник кварцевого сырья, в том числе пьезокварца — Волынское месторождение кварцевых пегматитов. Кроме того, имеются перспективные рудопроявления жильного кварца, приуроченные к Северо-Западному, Среднеприднепровскому и Приазовскому районам Украинского щита, а также к Донецкой складчатой области [7].

В то время как потребность в кварцевом сырье высокой чистоты в последние годы непрерывно растет, потребление природного пьезокварцевого сырья сократилось. Это вызвано прогрессом в области синтеза кварцевых кристаллов. Современные методы позволяют синтезировать кристаллы кварца, соответствующие требованиям при производстве компьютеров, устройств мобильной связи, GPS-навигации и др. Однако методики синтеза кристаллов кварца, которые по сути копируют процессы роста в природных условиях, обладают рядом недостатков. Человек не может соперничать с Природой в длительности процессов роста кристаллов кварца, его остыния и последующего радиационного воздействия. Синтетические кристаллы уступают многим

природным кристаллам в равномерности распределения примесей, концентрации дислокаций, а также в стабильности параметров при радиационных воздействиях. Природные кристаллы кварца незаменимы при изготовлении высокоточного оборудования, предназначенного для непрерывной работы длительное время и в экстремальных условиях, в том числе в космических. Иногда возникает необходимость в изготовлении изделий большого размера, что возможно только с применением природных кристаллов кварца.

В связи с жесткостью современных требований к пьезокварцевому сырью, помимо поиска и разведки месторождений кварца, особое значение приобретает разработка методов определения и контроля физических характеристик кварца. Одна из наиболее важных характеристик кварца — степень совершенства его кристаллической решетки, определяющая добродельность и стабильность пьезоэлектрических резонаторов. Существуют разные способы определения степени совершенства кварца, используемого для изготовления пьезорезонаторов и установления связи различных нарушений структуры с качеством кварцевых резонаторов [4, 5]. Однако все описанные в литературе способы дают информацию на макроскопическом уровне [4, 5]. Дальнейший прогресс в этой области исследований связан с получением информации об особенностях структуры кварца на уровне наноразмерных систем, входящих в его структуру.

**Цель работы** — описание нового разработанного нами подхода к определению степени совершенства структуры кварцевого сырья. При этом зондом, с помощью которого мы получаем информацию о качестве кварца, служат алюминийсодержащие нанокластеры, которые практически всегда присутствуют во всех кристаллах природного и синтетического кварца.

**Структура и свойства алюминийсодержащих нанокластеров в кварце.** Практически во всех образцах природного и синтетического кварца имеет место изоморфное замещение  $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ . Роль компенсатора электрического заряда при таком изоморфизме играют, как правило, ионы щелочных металлов, локализующиеся вблизи примесного  $[\text{AlO}_4]$ -тетраэдра. Особенности локальной структуры рассматриваемого алюминийсодержащего нанокластера представлены на рис. 1. Под действием

гамма или рентгеновского квантов происходит потеря электрона на одном из двух эквивалентных ионов кислорода  $[\text{AlO}_4]$ -тетраэдра (ионы 1 и 2 на рис. 1), имеющих несколько большую длину связи с катионом по сравнению с двумя другими ионами кислорода [8]. Свойства этого алюминийсодержащего нанокластера определяются в основном девятью ионами, представленными на рис. 1. Ион кислорода  $\text{O}^-$ , на котором локализована парамагнитная дырка, обладает магнитным дипольным моментом, спин которого  $S = 1/2$ . Соответственно, данный ион является парамагнитным центром и может быть зафиксирован методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Кроме того, рассматриваемые ион  $\text{O}^-$  и ион  $\text{Al}^{3+}$ , локализованный в центре  $[\text{AlO}_4]$ -тетраэдра (рис. 1), формируют электрический диполь  $\vec{d}$ , величина которого равна примерно 1,5 Дебай [3, 6]. Наиболее важной особенностью рассматриваемого нанокластера является то, что парамагнитная дырка может совершать тунNELьное движение между эквивалентными ионами кислорода 1 и 2, что соответствует реориентации электрического диполя. Таким образом, электрический диполь  $\vec{d}$ , сформированный ионами  $\text{O}^-$  и  $\text{Al}^{3+}$ , может принимать в структуре кварца две различные ориентации  $\vec{d}_1$  и  $\vec{d}_2$ , соответствующие

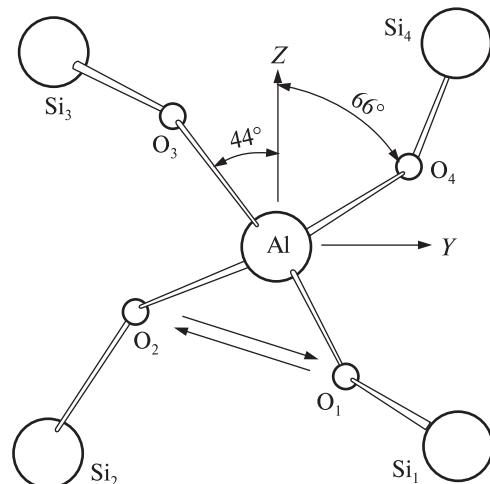


Рис. 1. Структура алюминийсодержащего нанокластера, локализованного в кристаллической решетке кварца. Стрелками показано направление туннельного движения парамагнитной дырки между ионами кислорода 1 и 2

Fig. 1. The structure of the aluminum-containing nanoclusters localized in the crystal lattice of quartz. The arrows indicate the direction of the tunneling motion of a hole between the paramagnetic oxygen ions 1 and 2

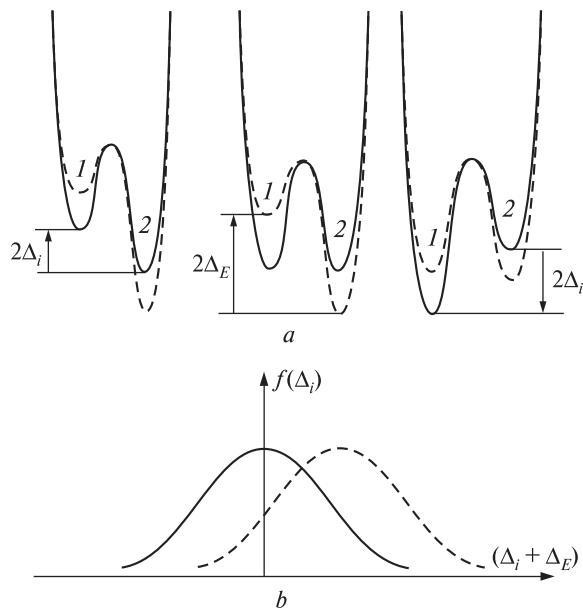


Рис. 2. Двухъямные потенциалы, соответствующие локализации дырки в позициях 1 и 2 (а) и функция искажения этих потенциалов (б). Пунктирными линиями показаны двухъямные потенциалы и функция распределения при наличии внешнего электрического поля

Fig. 2. Double-well potentials corresponding to the localization of holes at positions 1 and 2 (a) and the distortion function of these potentials (b). The dashed lines show double-well potentials and the distribution function in the presence of an external electric field

локализации парамагнитной дырки на ионах кислорода  $O_1$  и  $O_2$  (рис. 1). Поскольку этот нанокластер обладает одновременно как электрическим, так и магнитным дипольным моментом, то это открывает возможности для взаимосвязанного управления его свойствами как электрическим, так и магнитным полем [1–3, 6].

Благодаря уникальным свойствам алюминийсодержащего нанокластера его можно ис-

#### Характеристики исследованных образцов кварцевых резонаторов

The characteristics of the quartz resonators samples

Номер образца	Качество резонатора	Ориентация внешнего поля	$\vec{E}_{\text{ср}}$ , кВ/см
1	Высокое	$E \parallel L_3$	$12 \pm 1$
2		$E \parallel L_2$	$10 \pm 1$
3	Среднее	$E \parallel L_3$	$45 \pm 2$
4		$E \parallel L_2$	$40 \pm 2$
5	Низкое	$E \parallel L_3$	$150 \pm 5$
6		$E \parallel L_2$	$140 \pm 5$

пользовать для получения информации о степени совершенства кристаллической структуры кристаллов кварца. Сущность состоит в следующем. В кварце всегда имеются внутренние хаотически ориентированные поля  $E_i$ , обусловленные различными дефектами структуры. Эти поля приводят к снятию ориентационного вырождения диполей  $d_1$  и  $d_2$ , при этом штарковский зазор для  $i$ -того тетраэдра  $[\text{AlO}_4]$ , на который действует поле  $E_i$ , равен  $2\Delta_i = (\vec{d}_1 - \vec{d}_2) \cdot \vec{E}_i$ . Функцию распределения этих искажений можно аппроксимировать выражением [1]:

$$f(\Delta_i) = (\sqrt{\pi}\Delta_0)^{-1} \cdot \exp \left[ -\left( \frac{\Delta_i}{\Delta_0} \right)^2 \right]. \quad (1)$$

Ширина этой функции  $\Delta_0$  служит мерой интегральной дефектности кристаллов кварца.

При отсутствии внешнего электрического поля  $E$  благодаря симметричности искажений двухъямных потенциалов, в которых может быть локализована парамагнитная дырка (рис. 2), амплитудная интенсивность сигналов ЭПР от дырок, локализованных в позициях 1 и 2 (которые обозначены  $V_1$  и  $V_2$  соответственно), будет одинаковой. Внешнее поле  $E$ , приложенное к исследуемому образцу, приводит к дополнительному штарковскому расщеплению  $2\Delta_E = (\vec{d}_1 - \vec{d}_2) \cdot \vec{E}_i$ , которое одинаково для всех  $[\text{AlO}_4]$ -тетраэдров, и к сдвигу функции искажения двухъямных потенциалов (рис. 2). При этом число дырок, локализованных в позициях 1 и 2 в соответствии со статистикой Больцмана, будет не одинаковым, что ведет к перераспределению парамагнитных дырок в позициях ионов кислорода  $O_1$  и  $O_2$  (рис. 1). В результате интенсивности сигналов ЭПР от дырок, локализованных в позициях 1 и 2, будут не одинаковы —  $V_1 \neq V_2$ . Для  $V_1$  и  $V_2$  при воздействии на образец внешнего электрического поля в соответствии с [1] можно записать:

$$V_{1,2} = N \frac{thK_2}{\sqrt{\pi}\Delta_0} \times \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp \left[ -\left( \frac{\Delta_i}{\Delta_0} \right)^2 \right]}{\exp(K_i + K_1) + \exp(-K_i - K_1)} d\Delta_i, \quad (2)$$

где  $thK_2$  — гиперболический тангенс величины  $K_2$ , которая определяется соотношением зе-

мановской энергии магнитных диполей во внешнем магнитном поле  $H$  и энергии тепловых колебаний ионов, формирующих кристаллическую решетку кварца,  $K_2 = g\beta H/2kT$ . Величины  $K_i$  и  $K_1$  определяют соотношение штарковских энергий рассматриваемого нанокластера в поле дефектов и внешнего поля и энергии тепловых колебаний решетки  $K_i = \Delta_i/kT$ ,  $K_1 = \Delta_E/kT$ . Индексы  $(\pm)$  в (2) соответствуют сигналам ЭПР  $V_1$  и  $V_2$ , которые обусловлены парамагнитными дырками, локализованными на ионах кислорода  $O_1$  и  $O_2$  (рис. 1). Как видно из выражения (2), изменение интенсивности сигналов ЭПР  $V_1$  и  $V_2$  при фиксированном внешнем поле  $E$  существенно зависит от величины  $\Delta_0$ , являющейся мерой интегральной дефектности кристаллов кварца.

**Образцы и методика измерений.** Разработанная нами методика, которая позволяет определять степень совершенства кристаллической решетки кварца, основана на влиянии внутренних хаотически ориентированных электрических полей, обусловленных дефектами структуры, на величину отклика сигналов ЭПР кварца на внешние воздействия. В качестве внешнего воздействия использовалось постоянное электрическое поле, а модельных образцов — синтетический кварц, выращенный при разных условиях [4, 5]. Однако разработанная методика позволяет исследовать и природные кристаллы кварца, обладающие более широким диапазоном значений внутренних кристаллических полей.

Изученные экспериментально образцы представляли собой пластинки кварца, используемые в промышленности для изготовления кварцевых резонаторов [4, 5]. Пластиинки имели толщину 1,5, ширину 4–5 и длину 10–15 мм. Полированные боковые поверхности пластинок пришлифовывали корундовым абразивом 10 мкм, после чего на них наносили графитовые электроды для приложения внешнего электрического поля [6]. Некоторые сведения об исследованных образцах представлены в таблице. Предварительную оценку качества кварцевых резонаторов (таблица) проводили по методикам, описанным в [5]. По признаку добротности исследованные образцы представляют весь диапазон материалов, используемых для производства кварцевых резонаторов. Так, образцы высокого качества на основной частоте 1 МГц имеют добротность  $5–6 \cdot 10^6$ , среднего —  $2–3 \cdot 10^6$ , низкого —  $0,2–0,8 \cdot 10^6$ .

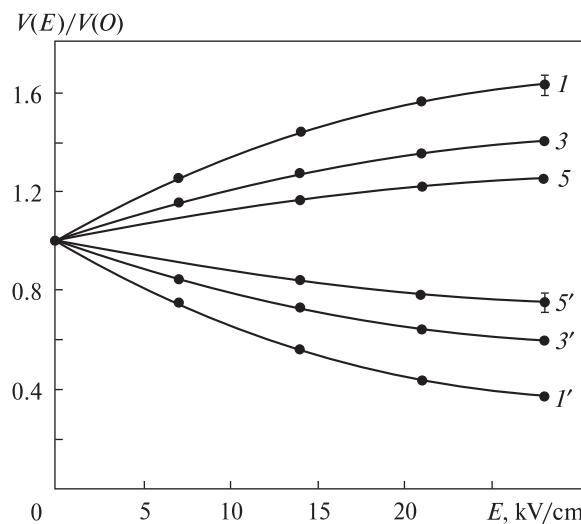


Рис. 3. Зависимости интенсивности сигналов ЭПР от напряженности внешнего электрического поля. Точки — эксперимент, сплошные линии — теория в соответствии с формулой (2). Кривые, соответствующие увеличению (1, 3, 5) и уменьшению (1', 3', 5') интенсивности сигналов ЭПР при воздействии постоянным электрическим полем, относятся к образцам 1, 3, 5 из таблицы

Fig. 3. Depending on the intensity of EPR signals from the external electric field. Points — experiment, solid lines — theory in accordance with the formula (2). Curves corresponding to the increase (1, 3, 5) and reduction (1', 3', 5') of the EPR signals by a constant electric field, are for samples 1, 3 and 5 from Table

Измерения проведены методом ЭПР при  $T = 4,2$  К. При этом регистрировали изменения интенсивности сигналов ЭПР алюминийсодержащих нанокластеров, вызванные внешним электрическим полем, прикладываемым к образцу в процессе регистрации сигналов ЭПР. Электрическое поле прикладывали либо вдоль оси третьего порядка кристалла  $E \parallel L_3$ , либо вдоль оси второго порядка (таблица, колонка 3). Нанесенные непосредственно на образец графитовые электроды с помощью прижимных контактов соединяли с высоковольтным источником (подробнее о методике см. [3, 6]).

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** Результаты проведенных нами экспериментальных исследований, связанных с влиянием внешнего постоянного электрического поля на интенсивность сигналов ЭПР, приведены на рис. 3. Для большей четкости на этом рисунке приведены зависимости  $V_1$  и  $V_2$  от поля  $E$  только для образцов 1, 3, и 5. Отметим, что в наших экспериментах не было обнаружено влияние электрического поля на форму и ширину сигналов ЭПР от алюминийсодержащих

нанокластеров. Если на образец воздействовать переменным электрическим полем, то благодаря релаксационному магнитоэлектрическому эффекту [3] происходит общее повышение сигналов ЭПР  $V_1$  и  $V_2$ , которое также зависит от дефектности кристаллов кварца.

Приведенные на рис. 3 зависимости соответствуют ориентации внешнего электрического поля  $E \parallel L_3$ . Верхняя и нижняя ветви кривых для каждого образца (например, 1 и 1') соответствуют увеличению и уменьшению сигналов ЭПР от центров, находящихся в магнитоэквивалентных положениях. Однако эти центры не эквивалентны по отношению к приложеному внешнему электрическому полю. В результате, в соответствии с уравнением (2), прикладываемое внешнее электрическое поле вызывает повышение интенсивности сигнала одной группы линий и симметричное уменьшение другой группы. Аналогичные пары кривых были нами получены для обр. 2, 4, и 6 с ориентацией внешнего поля  $E \parallel L_2$ .

Сплошные кривые на рис. 3 построены, исходя из формулы (2), при разных значениях параметра  $\Delta_0$ . Этот рисунок иллюстрирует совпадение теоретических и экспериментальных результатов, что подтверждает верность рассмотренной нами модели алюминийсодержащих нанокластеров, локализованных в структуре кварца. Полагая, что  $2\Delta_0 = (\vec{d}_1 - \vec{d}_2) \cdot \vec{E}_{cp}$ , можно вычислить величину среднего электрического поля  $E_{cp}$ , порожденного дефектами решетки, для исследованных нами образцов. Как видно из таблицы, среднее поле  $E_{cp}$  увеличивается по мере уменьшения добротности кварцевых резонаторов. Обращает на себя внимание также тот факт, что при ориентации внешнего поля вдоль электрической оси второго порядка ( $E \parallel L_2$ ) эффект несколько меньше, чем при ориентации поля  $E \parallel L_3$ . Хотя указанная разница невелика, она носит систематический характер для всех образцов независимо от их качества. Зависимость рассматриваемого эффекта от ориентации электрического поля обусловлена следующим. При ориентации поля  $E \parallel L_3$  пьезоэлектрический эффект в кварце отсутствует, а при  $E \parallel L_2$ , наоборот, имеет место пьезоэлектрическая деформация кристаллической решетки кварца. Поскольку при пьезоэлектрической деформации выражение (2) становится некорректным, то для определения степени совершенства кристаллов кварца с помощью разработанной

нами методики следует прикладывать внешнее электрическое поле вдоль оси третьего порядка  $L_3$ . Вместе с тем можно отметить, что неточности в определении внутренних электрических полей, обусловленных дефектами решетки, невелики и находятся в пределах нескольких процентов. Кроме того, эти неточности уменьшаются по мере роста дефектности исследованных образцов (таблица).

**Заключение.** В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Наличие дефектов кристаллической решетки и, соответственно, внутренних электрических полей увеличивает так называемое внутреннее трение при резонансных механических колебаниях кристаллов кварца и, соответственно, уменьшает добротность кварцевых резонаторов. Величины внутренних хаотически ориентированных электрических полей в исследуемых образцах варьируют в широком диапазоне значений (10–150 кВ/см) и могут служить для количественной оценки качества пьезоэлектрического кварцевого сырья. Необходимо отметить, что описанная методика, кроме определения величины  $E_{cp}$ , открывает также новые возможности для выяснения механизмов внутреннего трения в кварце и выделения вклада различных типов дефектов в это трение, которое приводит к уменьшению добротности кварцевых резонаторов.

Для синтетических образцов кварца величина  $E_{cp}$  отражает условия синтеза и может быть использована не только для контроля качества синтезированного материала, но и для совершенствования технологий создания пьезоэлектрического сырья. Для природных образцов кварца  $E_{cp}$  характеризует не только степень совершенства кристаллической решетки, но и условия формирования (состав среды, скорость роста и т. д.) кварца. Эта информация может представлять самостоятельный интерес при решении широкого круга минералогических задач.

*Авторы выражают благодарность С.В. Колодиевой, М.И. Самойловичу и Л.И. Циноберу за предоставленные образцы и полезные дискуссии.*

#### ЛИТЕРАТУРА

- Брик А.Б. Об определении внутренних электрических полей в кварце с помощью релаксационного магнитоэлектрического эффекта // ФТТ. — 1982. — 24, № 6. — С. 1594—1597.

2. Брик А.Б. Роль внутренних электрических полей в релаксационном магнитоэлектрическом эффекте // УФЖ. — 1982. — 28, № 1. — С. 84—87.
3. Брик А.Б., Матяш И.В., Йщенко С.С. Об увеличении намагниченности парамагнетика переменным электрическим полем // ЖЭТФ. — 1980. — 79, № 5. — С. 1902—1907.
4. Колодиева С.В., Фирсова М.М. К вопросу об электропроводности природного и искусственного кварца в постоянном электрическом поле // Кристаллография. — 1968. — 13, вып. 4. — С. 636—641.
5. Колодиева С.В., Фотченков А.А. Изменение физических характеристик кристаллов кварца при электротермическом воздействии // Там же. — 1984. — 29, вып. 1. — С. 106—110.
6. Ларіков А.Л. Вплив електричних полів, радіації і температури на характеристики парамагнітних домішок в кварці : Автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук. — К., 2009. — 21 с.
7. Павлишин В.І., Єсипчук К.Ю. Кварцовожильна сировина // Металічні і неметалічні корисні копалини України. Т. II. Неметалічні корисні копалини / Під ред. М.П. Щербака, С.В. Гошовського. — Київ-Львів : Центр Європи, 2006. — С. 187—196.
8. Nuttal R.H.D., Weil J. The magnetic properties of the oxygen-hole centers in crystalline  $\text{SiO}_2\text{-I}[\text{AlO}_4]^0$  // Can. J. Phys. — 1981. — 59, No 11. — P. 1696—1708.

Поступила 20.01.2012

О.Б. Брик, А.Л. Ларіков

#### ВИКОРИСТАННЯ АЛЮМІНІЙВМІСНИХ НАНОКЛАСТЕРІВ ДЛЯ ОЦІНКИ ЯКОСТІ КВАРЦОВОЇ П'ЄЗОСИРОВИНИ

Вперше описано нову методику визначення якості кварцової сировини, яка використовується для виготовлення кварцових п'єзорезонаторів. Методика базується на визначенні відгуку сигналів електронного парамагнітного резонансу алюмінійвмісних нанокластерів на зовнішні електропольові дії. Описано результати визначення внутрішніх хаотично орієнтованих електричних полів у кварцових резонаторах різної якості. Показано, що середня величина внутрішніх електричних полів, зумовлених дефектами кристалічної гратки кварцу,  $E_{cp}$ , яку визначено за допомогою

розробленої нами методики, зменшується за збільшення добротності кварцових резонаторів. Проведено теоретичну інтерпретацію отриманих експериментальних результатів, а також надано пояснення причин, що зумовлюють зв'язок величини  $E_{cp}$  і добротності кварцових резонаторів.

*A.B. Brik, A.L. Larikov*

#### USE ALUMINUM-CONTAINING NANOCLOUDS FOR ASSESSING THE QUALITY OF PIEZOQUARTZ RAW MATERIALS

A new method of determining the quality of quartz raw material, which is used for the manufacture of piezoelectric quartz resonators Firstly described. The technique is based on determining the response of the electron paramagnetic resonance signals of aluminum-containing nanoclusters on the external electric-field exposure. The most important feature of this nanocluster is that the paramagnetic hole can make tunneling motion between equivalent oxygen ions 1 and 2, which corresponds to the reorientation of the electric dipole. Thus, the electric dipole, formed by ions  $\text{O}^-$  and  $\text{Al}^{3+}$ , can take two different orientations in the structure of quartz  $\vec{d}_1$  and  $\vec{d}_2$ , which correspond to the localization of the paramagnetic hole on the oxygen ions  $\text{O}_1$  and  $\text{O}_2$ . Since this nanoclusters has simultaneously both electric and magnetic dipole moment, it opens up possibilities for interconnected control of the properties of the nanoclusters both electric and magnetic field. It is shown that the average of defect fields  $E_{av}$ , determined by the degree of influence of a constant electric field applied to the samples, decreases when the quality factor of quartz resonators increases. Values of the randomly oriented internal electric fields in the samples varied over a wide range (10—150 kV/cm) and can be used to quantify the quality of piezoelectric quartz material. It should be noted that the described method, except for determining the value of  $E_{av}$ , also opens up new possibilities for the elucidation of the mechanisms of internal friction in quartz and the contribution of different types of defects in this friction, which reduces the quality factor of quartz resonators. For natural quartz samples  $E_{av}$  value characterizes not only the degree of perfection of the crystal lattice, but also the conditions (medium composition, growth rate, etc.) of quartz formation.

УДК 551.72 + 552.512

**Л.В. Шумлянський**

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України  
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34

E-mail: lshumlyanskyy@yahoo.com

**ІЗОТОПНА ГЕОХІМІЯ ГРАНІТНОГО "ВАЛУНА"  
ІЗ ПСЕВДОКОНГЛЮМЕРАТУ ТЕТЕРІВСЬКОЇ СЕРІЇ  
(ПІВНІЧНО-ЗАХІДНА ЧАСТИНА УКРАЇНСЬКОГО ЩИТА)**

У районі с. Леніне серед гнейсів тетерівської серії розповсюджені так звані метаконгломерати, що являють собою заокруглені фрагменти ("галочки" та "валуни") переважно гранітоїдного складу. Щодо генезису цих порід висловлювались різні точки зору — їх описували як метаосадові утворення чи утворення тектонічного походження. Для з'ясування цього питання були проведені ретельні дослідження віку гранітів одного з "валунів", а також ізотопного та геохімічного складу. Порода, якою складено "валун", — це амфібол-біотитовий плагіограніт. Циркони, виділені з граніту, репрезентовані двома популяціями. Перша кристалізувалась  $2050 \pm 42$ , друга — понад 3000 млн рр. тому. Очевидно, вік першої популяції відповідає часу кристалізації граніту, а друга є ксеногенною, захопленою з джерела плавлення.  $\epsilon_{\text{Hf}}$ , перерахований для молодших кристалів на вік в 2050 млн рр., становить  $3,7 \pm 1,1$ , а для більш давніх кристалів, перерахований на вік в 3200 млн рр., становить  $-8,3 \pm 2,2$ . За геохімічним складом плагіограніти с. Леніне наближаються до гранітів *M*-типу. Вихідний ізотопний склад стронцію ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,702505$ ) та неодиму ( $\epsilon_{\text{Nd}} = 2,9$ ) свідчить про ювенільне походження цих порід. Отримані дані дозволяють припустити, що плагіограніти утворилися за рахунок часткового плавлення суміші гнейсів та амфіболітів, які входять до складу тетерівської серії.

**Вступ.** У межах Північно-Західного району Українського щита (УЩ), на лівому березі р. Тетерів нижче за течією від північної окраїни с. Леніне відомі виходи своєрідних порід, які вперше були описані в роботі [5] як конгломерати. Це плагіогнейси тетерівської серії раннього протерозою, ділянками рясні начислені різними за розмірами "валунами" та "галочками" гранітоїдного матеріалу. Автори роботи [5] описують серед уламків метапісковики, амфіболіти та карбонатні породи. Пізніше В.С. Сукач та О.С. Іванушко [6] запречили осадове походження "конгломератів" с. Леніне і пояснили їх утворення будинажем згідних та січних жил гранітоїдного складу.

Згідно зі спостереженнями автора, переважна більшість грубоуламкового матеріалу у складі "конгломератів" репрезентована доволі однорідними гранітоїдами. За [6], гальки та валуни є тривісними еліпсоїдами або "лінза-

ми", які мають добре розвинені кварцові "хвости" і розбиті тріщинами розчавлювання. Найбільший з "валунів", побачений автором, мав розмір близько  $30 \times 20 \times 15$  см, хоча в роботі [6] згадуються "валуни" розміром до 0,5 м. "Валуни" та "галочка" занурені у гнейсовий матрикс. Необхідно зазначити, що розташування "валунів" у вигляді ланцюгів, які можна було б однозначно інтерпретувати як будиновані жили гранітів, ніде не спостерігались. Навпаки, відмічені доволі великі "валуни", звідсюди оточені дрібнішим "галечним" матеріалом.

З метою з'ясування природи "конгломератів" автором було відібрано "валун" граніту розміром до 25 см по довгій вісі. З нього були виділені циркони, для яких виконане датування U-Pb методом та визначено ізотопний склад гафнію. Також визначено хімічний склад породи в цілому й ізотопний склад стронцію та неодиму. Результати досліджень викладено у цій статті.

**Методи дослідження.** Визначення ізотопного U-Pb віку цирконів, виділених з "валуна" граніту, виконано у Бристольському університеті (Великобританія) за допомогою *ICP-MS Element-2*, обладнаного приставкою для лазерної абляції. Деталі аналітичної процедури наведено в роботі [4]. Визначення ізотопного складу гафнію в цирконах виконано в тій же лабораторії за допомогою *ICP-MS Finnigan Neptune*. Дослідження проводили в тих саме точках, в яких раніше було виконане визначення ізотопного віку. Абляцію проводили в атмосфері гелію (швидкість потоку ~1,3 л/хв) та аргону (~0,9 л/хв). На вході до плазмового пальника додавали невелику (~0,005 л/хв) кількість азоту, що допомагало запобігти утворенню кисневих сполук.

Випарювання (абляцію) зразків цирконів здійснювали з використанням лазерного пучка розміром 50  $\mu\text{m}$  та частотою пульсів 4 Гц протягом 60 с. Потужність пучка на зразку становила близько 6–7  $\text{mJ/cm}^2$ , що відповідає швидкості "свердлення" зразка циркону на рівні 0,5–1,0  $\mu\text{m/s}$ . Досліджувані циркони чергували зі стандартними зразками цирконів, ізотопний склад гафнію в яких добре визначений (*Temora, Mud Tank, Plešovice*).

Визначення хімічного складу порід виконано в комерційній лабораторії *"Acme Analytical Laboratories Ltd."* (Ванкувер, Канада) за допомогою методу *ICP-MS*.

Дослідження ізотопного складу стронцію та неодиму виконано в лабораторії Швецького природознавчого музею, м. Стокгольм. Вміст самарію та неодиму досліджували із застосуванням методу ізотопного розділення з використанням змішаного  $^{150}\text{Nd}$ - $^{147}\text{Sm}$  трасера. Проби самарію, неодиму та стронцію наносили на ренієві стрічки, вміст їх вимірювали у формі іонів металу за допомогою термоіонізаційного мас-спектрометра *Finnigan TRITON*. Ізотопний склад стронцію та неодиму вимірювали в мультидинамічному режимі, а самарію — у статичному. Ізотопний склад неодиму корегували на вплив трасера, інтерференцію з самарієм та фракціонування шляхом нормалізації до співвідношення  $^{146}\text{Nd}/^{144}\text{Nd} = 0,7219$ . Інтерференцію з самарієм відстежували шляхом вимірювання 149-ї маси.

Початкове співвідношення  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  розраховували з використанням виміряного  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ , а також значень вмісту рубідію та стронцію, отриманих методом *ICP-MS*. Точність вимі-

рювання вмісту рубідію та стронцію, за даними *Acme*, становить  $\sim \pm 5\%$  ( $2\sigma$ ), що призводить до похибок у розрахунку значення  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  на рівні  $<0,0005$  ( $<\pm 0,065$ ;  $2\sigma$ ). Ізотопні співвідношення стронцію корегували на інтерференцію з рубідієм та нормалізували до співвідношення  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,1194$ .

**Петрографічний опис породи.** Порода, якою складено "валун", — це амфібол-біотитовий плагіограніт. Структура дрібнозерниста, порфіроподібна, алотріоморфнозерниста. Текстура масивна. Мінеральний склад, %: плагіоклас (олігоклас) — 50, кварц — 35, біотит — 10, амфібол — 2–3, сфен — 2, апатит, циркон, рудні.

Порфірові вкраплення розміром до 0,5–0,7 мм репрезентовані плагіокласом та кварцом, зануреними в більш дрібнозернисту масу переважно з тих самих мінералів. Кварц вкраплень і основної маси має вигляд ізометричних кристалів з нерівними звивистими обмеженнями. Погасання зерен повсюди хвилясто-блокове. По відношенню до біотиту воно виявляють слабкий ксеноморфізм. Плагіоклас утворює кристали переважно ізометричної форми, нерідко помітно змінені, хоча трапляються і призматичні виділення.

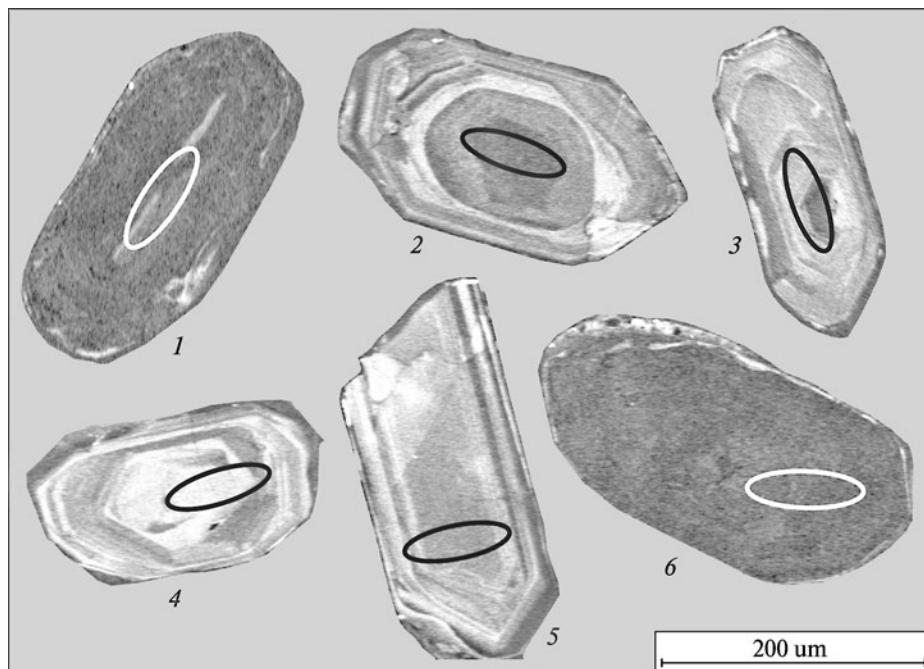
Біотит утворює численні таблитчасті кристали розміром до  $0,1 \times 0,5$  мм, зазвичай — дрібніші. Має інтенсивний плеохроїзм від ледь жовтуватого до ясно-коричневого. Іноді трапляються зональні кристали, в яких коричневі ядра оточені потужними зеленими облямівками. Практично не деформовані. Постійно асоціює з амфіболом і сфеном, навколо виділень циркону та сфену в біотиті утворюються широкі плеохроїчні облямівки.

Амфібол — дрібні (0,1–0,2 мм) погано сформовані блідо-зелені кристали. Сфен утворює ксеноморфні ізометричні виділення.

Присутні також призми апатиту і нечисленні виділення циркону.

Рудні мінерали — у вигляді поодиноких дрібних ізометричних кристалів.

**Опис цирконів.** Зі зразка граніту виділені циркони двох типів. Перший тип — призматичні та короткопризматичні, добре огорнені кристали; грані дипірамід зазвичай погано розвинені. Вони прозорі, ясно-рожеві. Виявляють складну, нерідко ритмічну концентричну зональність, яка свідчить про їх магматичний генезис. Люмінесценція під впливом катодних променів доволі



*Рис. 1. Люмінесценція під впливом катодних променів кристалів циркону, виділених з "валуна" граніту околиць с. Леніне. Пронумеровані овали відповідають місцям проведення ізотопного U-Pb датування (табл. 1)*

*Fig. 1. Cathodoluminescence of zircon separated from the "boulder" sampled nearby Lenine village. Numbered ovals correspond to the places where U-Pb dating was undertaken (Table 1)*

яскрава. Розмір кристалів до  $0,15 \times 0,20 - 0,30$  мм (рис. 1).

Другий тип — призматичні, погано ограновані (резорбовані?), напівпрозорі, коричневі, мають доволі виразний масний блиск. Складна ритмічна зональність також присутня, але майже не розрізняється через слабку люмінесценцію. За розмірами кристали цієї генерації практично не відрізняються від кристалів першого типу.

**Результати U-Pb датування та ізотопний склад гафнію.** Всього було продатовано шість індивідуальних кристалів циркону. Результати датування наведено в табл. 1, а точки аналізування кристалів — на рис. 1. Як видно з цих результатів, циркони першого типу мають вік близько 2050 млн рр. Три з чотирьох точок конкордантні або дуже близькі до конкордантних (рис. 2). Середньозважений  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

вік по всіх чотирьох вимірах становить  $2050 \pm 42$  млн рр. Саме цей вік ми вважаємо часом кристалізації граніту. Його уточнення потребує застосування прецизійних методів ізотопних досліджень.

Разом з тим циркони другої групи виявилися значно більш давніми — вік одного із них становить  $3160 \pm 27$  млн рр., а другого —  $3369 \pm 42$ . Такі циркони ми розглядаємо як ксеногенні, захоплені з джерела плавлення.

Варто зауважити, що молоді та давні циркони чітко розрізняються між собою не лише за ізотопним віком, але і за вмістом урану, торію та свинцю: молоді кристали характеризуються відносно невисоким вмістом цих елементів та високим Th/U співвідношенням; давні кристали мають високу концентрацію всіх цих елементів та порівняно низьке співвідношення Th/U.

**Таблиця 1. Результати датування цирконів, виділених з "валуна" гранітів, U-Pb методом**

*Table 1. Results of the U-Pb dating of zircons separated from the "boulder" of granite*

Кри- стал	Вміст, г/т			Th/U	Ізотопні співвідношення						Вік, млн рр.						% дис- кор- дант- ності		
	U	Th	Pb		$^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ	Rho	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	1σ	
1	202	45	155	0,22	0,0003	25,528	0,692	0,6588	0,0019	0,1	0,2810	0,0076	3263	7	3329	27	3369	42	3
2	71	41	30	0,58	0,0011	6,570	0,180	0,3795	0,0013	0,1	0,1256	0,0034	2074	6	2055	24	2037	48	-2
3	89	98	32	1,10	0,0005	5,804	0,159	0,3315	0,0011	0,1	0,1270	0,0035	1846	5	1947	24	2056	48	11
4	53	27	21	0,51	0,0014	6,410	0,177	0,3694	0,0015	0,1	0,1259	0,0034	2026	7	2034	25	2041	48	1
5	42	20	17	0,47	0,0009	6,603	0,129	0,3772	0,0022	0,3	0,1270	0,0024	2063	10	2060	17	2057	33	0
6	590	186	416	0,32	0,0001	20,642	0,354	0,6081	0,0019	0,2	0,2462	0,0042	3062	8	3122	17	3160	27	3

Ізотопний склад гафнію в цирконах з "валуна" гранітів с. Леніне визначено в 11 кристалах, з них 6 належать до першого (молодого) типу, а 5 — до другого (більш давнього).  $\epsilon_{\text{Hf}}$ , перерахований для молодших кристалів на вік в 2050 млн рр., становить  $3,7 \pm 1,1$ ;  $\epsilon_{\text{Hf}}$  для більш давніх кристалів перерахований на вік в 3200 млн рр. і становить  $-8,3 \pm 2,2$ . Модельний вік, розрахований для групи молодших кристалів за моделлю кислої кори, становить від 2240 до 2330, а для групи давніших — від 3850 до 4120 млн рр. (табл. 2).

**Геохімія граніту.** Хімічний склад гранітів наведено в табл. 3. Згідно з цими даними, граніт з "валуна" околиць с. Леніне помітно відрізняється від розповсюдженіх у цьому регіоні гранітоїдів та мігматитів житомирського комплексу. Граніт з с. Леніне вирізняється дещо збільшеним вмістом MgO та CaO, а також високою магнезіальністю. Але головною відмінністю є низький вміст K<sub>2</sub>O і, відповідно, високе значення співвідношення Na<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O (у граніті з "валуна" воно становить 3,5, а в інших гранітоїдах та мігматитах регіону зазвичай не перевищує 1).

За вмістом мікроелементів гранітоїди околиць с. Леніне також доволі специфічні. Вони вирізняються невисоким вмістом некогерентних мікроелементів. Вміст найбільш несумісних з них є найнижчим серед всіх гранітоїдів регіону. Вміст помірно несумісних мікро-

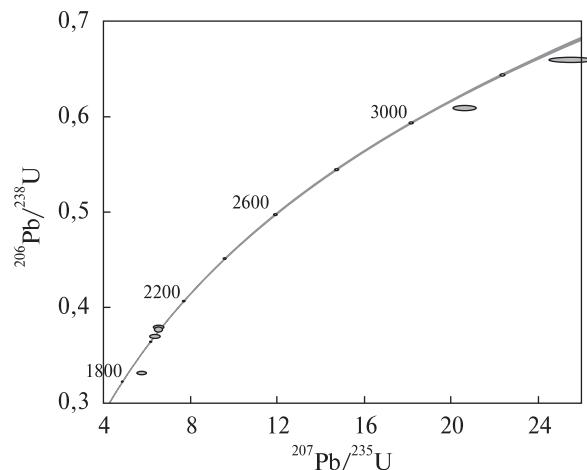


Рис. 2. U-Pb з конкордією діаграма для кристалів циркону, виділених з "валуна" гранітів околиць с. Леніне  
Fig. 2. U-Pb diagram for the zircons separated from the "boulder" sampled nearby Lenine village

елементів (Zr, Hf, Ti, важкі РЗЕ) наближується до властивого гранітам бистріївського типу.

На загал, хондритнормований вміст мікроелементів у гранітах с. Леніне (рис. 3) поступово скорочується від найбільш некогерентних до помірно некогерентних. При цьому спостерігаються негативні аномалії значень вмісту Ba, Nb, Ta, P та Ti.

Вміст РЗЕ також дуже низький — на рівні мігматитів житомирського комплексу або деяких з амфіболітів тетерівської серії. Європієва

Таблиця 2. Ізотопний склад гафнію в цирконах, вилучених з "валуна" гранітів

Table 2. Hf isotope composition in zircons separated from the "boulder" of granite

Номер	Вимірювані ізотопні співвідношення			Величини, перераховані на вік			Модельний вік, млн рр.	
	$^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Yb}/^{177}\text{Hf}$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_0 \pm 1s$	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}_T$	$\epsilon_{\text{Hf}}_T$	$\pm 2s$	$T_{(DM)}$	$T_{(DM)felsic}$
<i>Молоді кристали (перераховано на 2050 млн рр.)</i>								
LN-1	0,000428	0,010903	$0,281621 \pm 20$	0,281604	4,5	1,4	2250	2328
LN-2	0,000525	0,013792	$0,281628 \pm 19$	0,281607	4,6	1,4	2246	2322
2	0,000352	0,007941	$0,281575 \pm 20$	0,281561	3,0	1,4	2307	2408
3	0,000694	0,016079	$0,281638 \pm 22$	0,281611	4,8	1,5	2242	2315
4	0,000516	0,012405	$0,281564 \pm 16$	0,281544	2,4	1,1	2332	2440
5	0,000707	0,017757	$0,281603 \pm 20$	0,281575	3,5	1,4	2291	2382
<i>Давні кристали (перераховано на 3200 млн рр.)</i>								
6	0,00071	0,017715	$0,280582 \pm 21$	0,280538	-6,8	1,5	3663	3851
LN-3	0,000711	0,01903	$0,280562 \pm 12$	0,280519	-7,5	0,9	3689	3888
LN-4	0,000631	0,016832	$0,28055 \pm 14$	0,280511	-7,7	1,0	3699	3903
LN-5	0,000905	0,024181	$0,280557 \pm 11$	0,280501	-8,1	0,8	3715	3921
1	0,000506	0,011786	$0,280425 \pm 16$	0,280394	-11,9	1,1	3852	4121

П р и м і т к а. Номери з 1 по 6 відповідають номерам у табл. 1 та на рис. 1.

**Таблиця 3. Хімічний склад граніту з "валуна"  
з околиць с. Леніне, а також мігматитів  
Північно-Західного району УЩ**

**Table 3. Chemical composition of the granite  
from "boulder" sampled nearby**

Зразок	LN	06-HB5	15/09	14/09
SiO <sub>2</sub>	69,8	72,74	67,81	69,56
TiO <sub>2</sub>	0,39	0,11	0,57	0,47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,56	14,81	14,24	14,30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,27	1,69	<0,10	0,34
FeO	—	—	4,32	3,46
MnO	0,05	0,01	0,02	<0,02
MgO	1,46	0,39	1,38	0,90
CaO	3,06	0,93	4,28	3,68
Na <sub>2</sub> O	4,37	3,88	4,84	4,94
K <sub>2</sub> O	1,24	4,65	1,00	1,00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10	0,12	0,12	0,12
В. п. п.	0,60	0,50	0,79	0,42
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	—	—	0,27	0,32
C <sub>зар</sub>	0,08	0,04	—	—
S <sub>зар</sub>	<0,02	<0,02	—	—
<i>Сума</i>	99,88	99,83	99,74	99,51
Ba	282	1269	—	—
Be	1	3	—	—
Co	10	3	—	—
Cs	2	2	—	—
Ga	15	14	—	—
Hf	2,4	2,4	—	—
Nb	4	3	—	—
Rb	35,6	74,2	—	—
Sn	1	1	—	—
Sr	423,6	292,1	—	—
Ta	0,3	0,4	—	—
Th	3	8	—	—
U	1	4	—	—
V	58	17	—	—
W	<0,5	0,7	—	—
Zr	86	66	—	—
Y	7,2	5,3	—	—
La	13,2	14,4	—	—
Ce	25,5	28,6	—	—
Pr	3,10	3,47	—	—
Nd	12,1	12,8	—	—
Sm	2,15	2,48	—	—
Eu	0,66	0,84	—	—
Gd	1,78	1,67	—	—
Tb	0,26	0,22	—	—
Dy	1,24	1,08	—	—
Ho	0,25	0,18	—	—
Er	0,67	0,45	—	—
Tm	0,10	0,07	—	—
Yb	0,61	0,39	—	—
Lu	0,11	0,06	—	—
Mo	0,5	0,3	—	—
Cu	9	8	—	—
Pb	2,5	5,1	—	—

**Закінчення табл. 3**  
*The end Table 3*

Зразок	LN	06-HB5	15/09	14/09
Zn	36	14	—	—
Ni	20	10	—	—
Sc	6	3	—	—

П р и м і т к а. Вміст оксидів — у ваг. %, елементів — у г/т. *Зразки:* LN — "валун" граніту з околиць с. Леніне; 06-HB5 — мігматит з відслонення на лівому березі р. Случ, в 30 м нижче за течією від гранітного кар'єру в с. Олександрівка (р-н м. Новоград-Волинський); 15/09 — плагіомігматит "шереметівського" комплексу, відібраний з покинутого кар'єру ліворуч від автомобільної траси Новоград-Волинський — Коростень, в 4 км на північний схід від с. Сьомаківка [3]; 14/09 — те саме, проба відібрана з відслонення праворуч від дороги, результати хімічного аналізу люб'язно надані О.М. Костенко.

аномалія для гранітів с. Леніне не характерна. Ступінь фракціонування РЗЕ  $(\text{La}/\text{Yb})_N$  доволі високий (14,6), але в цілому значно поступається такому в гранітах житомирського комплексу.

Відповідно до геохімічної класифікації граніти з "валуна" с. Леніне за складом близькі до гранітів *M*-типу (рис. 4). Згідно з даними [9, 10], такі граніти утворюються за рахунок безпосереднього плавлення океанічної кори, що субдукує, або ж мантійного "клину", що її пепрекриває.

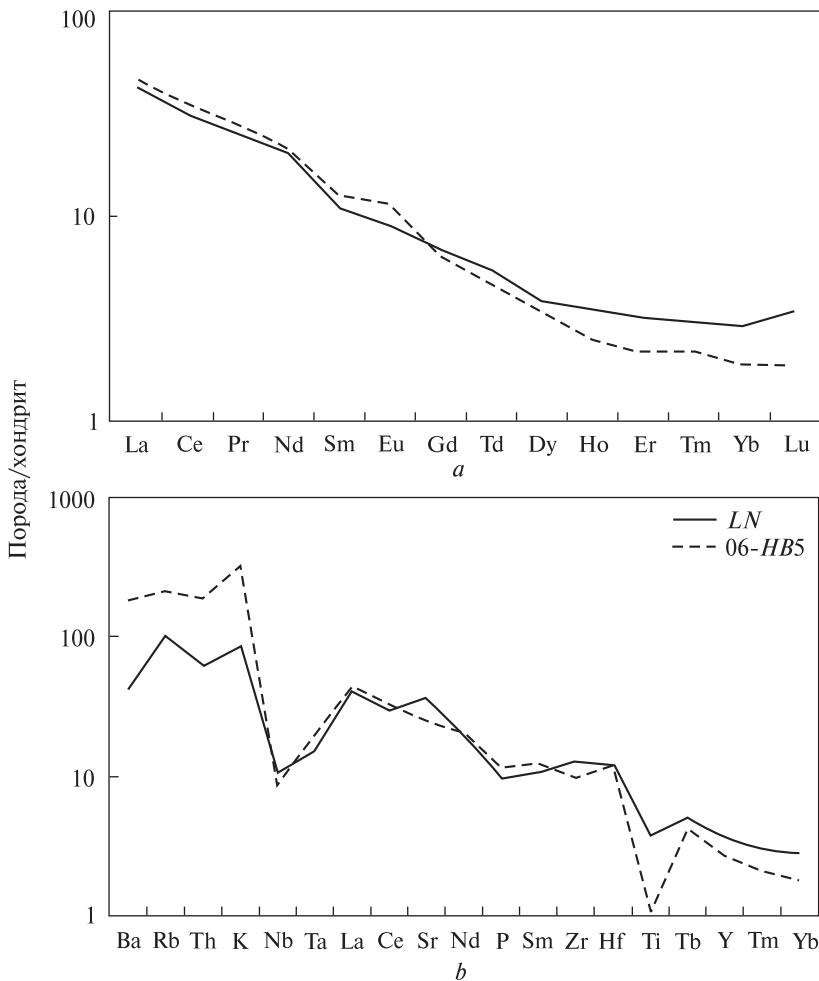
**Ізотопний склад стронцію та неодиму.** Відомості про ізотопний склад стронцію та неодиму в гранітах околиць с. Леніне наведені в табл. 4. Згідно з отриманими даними, ця порода має доволі "примітивний" ізотопний склад цих елементів, який свідчить про її ювенільне (мантійне) походження.Хоча за цими характеристиками граніти с. Леніне кардинально не відрізняються від інших гранітоїдів регіону, зауважимо, що величина  $\varepsilon_{\text{Nd}}$  у них є найвищою серед всіх досліджених автором гранітоїдів та мігматитів житомирського комплексу, а первинне співвідношення  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  — найнижчим.

**Обговорення.** Результати U-Pb датування цирконів, виділених з "валуна" конгломератів району с. Леніне свідчать, що ці породи кристалізувались близько 2050 млн рр. тому. Водночас відомо [8], що гнейси тетерівської серії зазнали метаморфізму амфіболітової фазії ~2100 млн рр. тому. Отже, складається ситуація, коли вік уламків ("валунів") є молодшим,

*Рис. 3. Хондритнормований розподіл РЗЕ (а) та мікроелементів (б) у плагіогранітах околиць с. Леніне (LN) та мігматитів с. Олександрівка (06-HB5)*

*Fig. 3. Chondrite-normalized pattern of REE (a) and trace elements (b) in plagioclase granite sampled nearby Lenine village (LN) and migmatites of the Oleksandrivka village (06-HB5)*

ніж вік породи ("конгломерату"), що містить ці уламки. Виходячи з цього, автор погоджується з думкою, висловленою в роботі [6] про те, що ця порода є не первинно-осадовим конгломератом, метаморфізованим в амфіболітову фацию, а гнейсом, насыщеним жилами гранітoidного матеріалу, що зазнав тектонічних перетворень (будинажу). Згідно з новими даними, такі перетворення відбувались пізніше, ніж 2050 млн рр. тому. Втім на цій саме території розвинені численні січні жили гранітів житомирського комплексу, які практично не несуть жодних ознак деформацій. Відповідно, слід припустити, що тектонічні деформації мали місце невдовзі після утворення нині будинованих гранітoidних жил, радше за все в інтервалі між 2050 і 2030 млн рр. тому.



Окрім власне магматичних цирконів дана порода містить також значно давніші кристали, походження яких лишається нез'ясованим. Нагадаємо, що давні (віком близько

**Таблиця 4. Ізотопний склад стронцію та неодиму в гранітах околиць с. Леніне (пр. LN) та мігматитах (пр. 06-HB5) і метапелітових гнейсах (пр. HB-10-2) околиць с. Олександрівка**

*Table 4. Sr and Nd isotope composition in the granite of the Lenine village (sample LN) and migmatite (sample 06-HB5) and metapelitic gneiss (sample HB-10-2) of the Oleksandrivka village*

Зразок	Вміст, г/т		Ізотопні співвідношення				Модельний вік, млрд рр.	
	Sm	Nd	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{(0)} \pm 2\delta$	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}_{(2050)}$	$\varepsilon\text{Nd}_{(2050)}$	$T_{DM}$	$T_{CHUR}$
LN	2,17	11,66	$0,511654 \pm 4$	0,1127	0,510133	2,9	2,20	1,80
06-HB5	2,46	12,85	$0,511535 \pm 4$	0,1156	0,509974	-0,2	2,34	2,07
HB-10-2	5,21	27,30	$0,511640 \pm 4$	0,1153	0,510083	2,0	2,17	1,87

Зразок	Вміст, г/т		Ізотопні співвідношення			
	Rb	Sr	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(0)} \pm 2\delta$	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(2050)}$	$\varepsilon\text{Sr}_{(2050)}$
LN	35,6	423,6	$0,709689 \pm 8$	0,2432	0,702505	4
06-HB5	74,2	292,1	$0,72559 \pm 12$	0,7362	0,703843	23
HB-10-2	130,8	386,4	$0,731346 \pm 8$	0,9817	0,702350	2

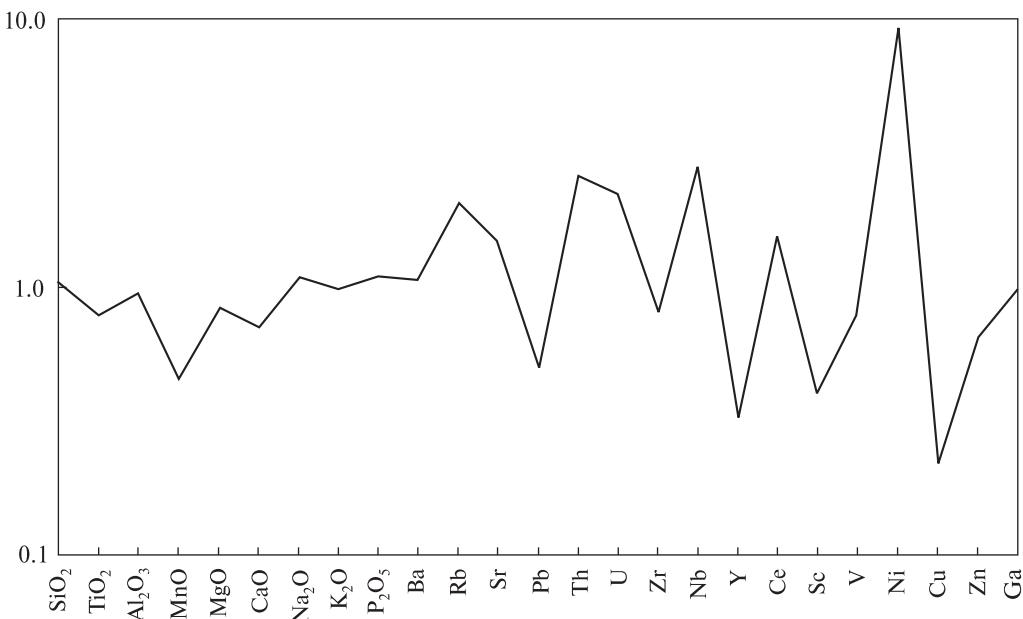


Рис. 4. Розподіл головних петрогенних оксидів та мікроелементів у плагіогранітах околиць с. Леніне, нормований до середнього граніту *M*-типу (за [11])

Fig. 4. Normalized to average *M*-type granite [11] pattern of main oxides and trace elements in plagioclase granites of the Lenine village

3 млрд рр.) циркони трапляються також у гнейсах тетерівської серії та розглядаються як кластогенні. Циркони близького віку (2880–2890 млн рр.) відомі також у метадакітатах дайки околиць м. Новоград-Волинський [8]. Таким чином, давні (~3 млрд рр.) циркони відомі як у гнейсах тетерівської серії, так і в гранітоїдах району.

Результати визначення ізотопного складу гафнію в цих давніх цирконах дозволяють зробити деякі припущення щодо їх походження. Зокрема, низьке значення  $\varepsilon\text{Hf}$ , перераховане на час кристалізації цирконів, свідчить про їх давню корову історію. Модельний вік близько 3,8 млрд рр., отриманий для них, дозволяє припустити їх походження з найдавніших порід Дністрово-Бузького регіону. Водночас циркони аналогічного (3,2 млрд рр.) віку, вилучені з ендербітів Одеського кар'єру, мають дещо більш розвинений ізотопний склад гафнію —  $\varepsilon\text{Hf}$  в них становить близько –10 (неопубліковані дані автора).

За геохімічним складом граніти околиць с. Леніне суттєво відрізняються від широко розповсюджених у цьому районі гранітів житомирського комплексу. Не менш помітною є їх відмінність від кислих порід осницького комплексу. Головна особливість — більш "основний" склад, тобто збільшений вміст  $\text{MgO}$

та  $\text{CaO}$ , високе співвідношення  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ , а також порівняно низький вміст некогерентних мікроелементів. Граніти з "валунів" с. Леніне дуже подібні до плагіомігматитів "шереметівського" комплексу, описаних і продатованих авторами роботи [3] (табл. 3). На жаль, відомості про вміст мікроелементів та ізотопний склад стронцію та неодиму в плагіомігматитах "шереметівського" комплексу відсутні.

Граніти околиць с. Леніне відмінні від мігматитів, що відслонюються поблизу с. Олександрівка на північ від м. Новоград-Волинський (табл. 3). Зокрема, мігматити с. Олександрівка мають типовий гранітоїдний склад і характеризуються, на відміну від плагіомігматитів, невисоким вмістом мафічних компонентів ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ), який компенсується підвищеним вмістом  $\text{SiO}_2$  та  $\text{K}_2\text{O}$ . Порівнюючи хондритнормований розподіл РЗЕ і мікроелементів (рис. 3), бачимо, що головною відмінністю між плагіогранітами та мігматитами є вищий вміст найбільш некогерентних мікроелементів у мігматитах і нижчий — важких РЗЕ.

Ізотопний склад неодиму в мігматитах с. Олександрівка суттєво відрізняється від такого в гранітах з "валуна" с. Леніне (табл. 4) — величина  $\varepsilon\text{Nd}_{(2050)}$  становить –0,2, що значно нижче, ніж у гранітах с. Леніне. Так само по-

мітно відрізняється ізотопний склад стронцію, значно більш розвинений в мігматитах с. Олександрівка (величина  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{(2050)}$  становить 0,70384).

Геохімічний спектр гранітів с. Леніне найбільше відповідає гранітоїдам *M*-типу [11]. Очевидно, що цьому не суперечить ізотопний склад стронцію та неодиму, однозначно вказуючи на їх ювенільне походження. Цілком можливим є їх утворення за рахунок диференціації мантійних виплавок, що відокремлювались від океанічної плити, що субдукує, або походять з "мантійного клину", розташованого над цією плитою. У будь-якому разі геохімічні та ізотопно-геохімічні особливості гранітоїдів вказують на їх спорідненість з базитовим магматизмом, а хондритнормований спектр мікроелементів (рис. 3) — на зв'язок з обстановками, подібними до островодужників.

Втім походження гранітоїдів околиць с. Леніне лише за рахунок диференціації базитових мантійних виплавок не пояснює наявності в них давніх кластогенних цирконів. Іншим можливим поясненням є формування цих гранітів за рахунок плавлення суміші місцевих гнейсів (які могли бути джерелом кластогенних цирконів) та прошарків амфіболітів і амфіболітових гнейсів (метаморфізованих вулканітів основного і ультраосновного складу), розповсюджених у районі. Ізотопний склад неодиму в гнейсах тетерівської серії раніше досліджували автори роботи [2], а ізотопний склад стронцію наведено в роботах [1, 7]. Ці дані вказують, що на загал породи тетерівської серії близькі за ізотопним складом стронцію та неодиму до гранітів околиць с. Леніне, а також до гранітоїдів житомирського комплексу. Неопубліковані ізотопно-геохімічні дані автора щодо амфіболітів у складі тетерівської серії також свідчать про близькість ізотопного складу стронцію та неодиму в цих породах і в гранітах с. Леніне. Таким чином, припущення щодо утворення цих порід внаслідок часткового плавлення суміші гнейсів та амфіболітів тетерівської серії видається цілком обґрунтованим.

Подібність хімічного складу гранітів околиць с. Леніне та plagiomigmatitів "шереметівського" комплексу (за [3]) дозволяє припустити їх спорідненість. Водночас наявні геохронологічні дані свідчать про значний (блізько 30 млн рр.) розрив у часі їх утворення. Тут цікаво зазначити, що plagiomigmatiti, дослід-

жені в роботі [3], та "нормальні" мігматити з с. Олександрівка формувались практично одночасно —  $2092,2 \pm 3,2$  [3] та  $2084 \pm 13$  [8] відповідно. Отже, plagiograniti с. Леніне подібні за складом до plagiomigmatitів "шереметівського" комплексу (на жаль, наразі ця подібність встановлена лише за відомостями про вміст головних компонентів), але значно відрівні від них у часі. Plagiomigmatiti "шереметівського" комплексу формувались практично одночасно з "нормальними" plagioklazkalішпатовими мігматитами околиць с. Олександрівка.

Наприкінці слід зазначити, що мігматити околиць с. Олександрівка не можна вважати продуктом часткового плавлення розповсюджених тут же (метапелітових) гнейсів тетерівської серії — ці породи суттєво відрізняються ізотопним складом стронцію та неодиму (табл. 4). Різниця настільки значна, що повністю унеможливлює утворення мігматитів лише за рахунок плавлення гнейсів, які вони власне інтрудують.

**Висновки.** 1. Граніти, якими представлені "валуни" у складі "конгломератів" з околиць с. Леніне, кристалізувались близько 2050 млн рр. тому, що однозначно свідчить про тектонічне (а не осадове) походження цих порід.

2. Досліжені породи мають специфічний хімічний склад, що чітко відрізняє їх від одноікових з ними гранітів житомирського комплексу. Водночас особливості хімічного, а також ізотопного складу стронцію та неодиму дозволяють припустити, що ці породи утворилися за рахунок часткового плавлення суміші гнейсів та амфіболітів тетерівської серії.

3. За хімічним складом plagiograniti с. Леніне близькі до plagiograniti "шереметівського" комплексу, але значно молодші за віком.

## ЛІТЕРАТУРА

- Бартницкий Е.Н., Щербак Н.П., Лесная И.М. и др. Возрастные соотношения некоторых метаморфических пород западной части Украинского щита по данным рубидий-стронциевого и свинцово-изохронного методов // Актуальные вопросы современной геохронологии. — М. : Наука, 1976. — С. 40—50.
- Довбуш Т.И., Скоблев В.М., Степанюк Л.М. Результаты изучения докембрийских пород западной части Украинского щита Sm-Nd изотопным методом // Минерал. журн. — 2000. — № 2/3. — С. 132—142.
- Костенко О.М., Довбуш Т.И., Степанюк Л.М. Геохронология plagiogranitів "шереметівського" комплексу

- (Волинський мегаблок Українського щита) // Там же. — 2011. — 33, № 2. — С. 83—88.
4. Степанюк Л.М., Шумлянський Л.В., Пономаренко О.М. та ін. До питання про вікові межі формування кошаро-олександрівської світи бузької серії Побужжя // Геохімія та рудоутворення. — 2010. — Вип. 28. — С. 4—10.
  5. Стригин А.І., Кобзарь В.Н., Казаков Л.Р. Валунно-галечний матеріал в тетеревських гнейсах (Український щит) // Докл. АН СССР. — 1964. — 158, № 3. — С. 609—612.
  6. Сукач В.С., Іванушко О.С. Про походження "конгломератів" тетерівської серії // Геол. журн. — 1977. — 37, № 4. — С. 125—132.
  7. Щербак Н.П., Артеменко Г.В., Бартницкий Е.Н. и др. Геохронологическая шкала докембрия Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1989. — 144 с.
  8. Щербак Н.П., Артеменко Г.В., Лесная И.М. и др. Геохронология раннего докембрая Украинского щита. Протерозой. — Киев : Наук. думка, 2008. — 240 с.
  9. Pitcher W.S. Granite type and tectonic environment // Mountain Building Processes / Ed. K. Hsu. — London : Acad. Press, 1983. — P. 19—40.
  10. Whalen J.B. Geochemistry of an island-arc plutonic suite : the Uasilau-Yau Yau intrusive complex, New Britain, PNG // J. Petrol. — 1985. — 26. — P. 603—632.
  11. Whalen J.B., Currie K.L., Chappell B.W. A-type granites : geochemical characteristics, discrimination and petrogenesis // Contribs Mineral. and Petrol. — 1987. — 95. — P. 407—419.

Надійшла 06.10.2011

*Л.В. Шумлянский*

**ИЗОТОПНАЯ ГЕОХИМИЯ ГРАНИТНОГО  
"ВАЛУНА" ИЗ ПСЕВДОКОНГЛОМЕРАТА  
ТЕТЕРЕВСКОЙ СЕРИИ (СЕВЕРО-ЗАПАДНАЯ  
ЧАСТЬ УКРАИНСКОГО ЩИТА)**

В районе с. Ленино среди гнейсов тетеревской серии распространены так называемые метаконгломераты, представляющие собой округлые фрагменты ("гальки" и "валуны") преимущественно гранитоидного состава. Относительно генезиса этих пород высказывались разные точки зрения — их описывали и как метаосадочные образования, и как образования тектонического происхождения. Для выяснения этого вопроса были проведены тщательные исследования возраста гранитов одного из "валунов", а также изотопного и химического состава. Порода, которой сло-

жен "валун", — это амфибол-биотитовый плагиогранит. Цирконы, выделенные из гранита, представлены двумя популяциями. Первая кристаллизовалась  $2050 \pm 42$ , а вторая — более 3000 млн лет тому назад. Очевидно, возраст первой популяции отвечает времени кристаллизации гранита, в то время как вторая является ксеногенной, захваченной из источника плавления.  $\epsilon\text{Hf}$ , пересчитанный для младших кристаллов на возраст 2050 млн лет, составляет  $3.7 \pm 1.1$ , а для более древних, пересчитанный на возраст 3200 млн лет, составляет  $-8.3 \pm 2.2$ . По геохимическому составу плагиограниты с. Ленино приближаются к гранитам *M*-типа. Исходный изотопный состав стронция ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.702505$ ) и неодима ( $\epsilon\text{Nd} = 2.9$ ) свидетельствует о ювенильном происхождении этих пород. Полученные данные позволяют предположить, что плагиограниты образовались за счет частичного плавления смеси гнейсов и амфиболитов, входящих в состав тетеревской серии.

*L.V. Shumlyanskyy*

**ISOTOPE GEOCHEMISTRY OF GRANITE  
"BOULDER" FROM PSEUDOCONGLOMERATE  
OF THE TETERIV SERIES (NORTH-WESTERN  
PART OF THE UKRAINIAN SHIELD)**

Interlayer of "metaconglomerates" among gneisses of the Paleoproterozoic Teteriv Series is known from outcrops nearby Lenino village, North-Western region of the Ukrainian Shield. This rock occurs as fragments ("pebbles" and "boulders") of predominantly granitic composition and was described in terms of both clastic and tectonic origin. In order to shed some light on the origin of this rock detailed investigation of their age, isotopic and geochemical composition were carried out. Rock that composes one of the boulders is represented by amphibole-biotite plagioclase granite. Two populations of zircons were separated from this rock. The first one crystallized at  $2050 \pm 42$  Ma and corresponds to the time of rock formation; the second population is over 3000 Ma old and probably was captured from the source of the initial melt.  $\epsilon\text{Hf}$ , calculated back to 2050 Ma for the young zircon population is  $3.7 \pm 1.1$  while  $\epsilon\text{Hf}$  calculated back to 3200 Ma for the old population is  $-8.3 \pm 2.2$ . Geochemically, plagioclase granites of the Lenino village correspond to the *M*-type granites. Neodymium ( $\epsilon\text{Nd} = 2.9$ ) and strontium ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.702505$ ) initial isotopic composition evidences about their juvenile origin. Obtained data allows us to suggest that plagioclase granites formed due to partial melting of a mixture of gneisses and amphibolites that constitute Teteriv Series.

УДК 550.93 : 552.33 (477)

**С.І. Курило, Л.М. Степанюк,  
О.Б. Бобров, О.М. Пономаренко, Т.І. Довбуш, В.В. Сукач**

Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України  
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34

E-mail: stepanyuk@igmof.gov.ua

## УРАН-СВИНЦЕВИЙ ІЗОТОПНИЙ ВІК МОНАЦИТУ ІЗ ДВОСЛЮДЯНОГО ГРАНІТУ МОКРОМОСКОВСЬКОГО МАСИВУ

Вікове положення гранітів Мокромосковського масиву в Кореляційній хроностратиграфічній схемі знаходиться на рівні 2,8 млрд рр., що встановлено за результатами уран-свинцевого ізотопного датування двослюдяних гранітів за цирконом. Проте, згідно з результатами петрографічного дослідження типового мокромосковського двослюдяного граніту та вивчення особливостей анатомії кристалів циркону, вилучених з нього, засвідчено неможливість використання останніх для встановлення істинного віку цих гранітів через реліктові ядра, що відмічаються у значній кількості кристалів. Тому вік утворення мокромосковського граніту визначено класичним уран-свинцевим методом за монацитом, він відповідає значенню  $2700 \pm 8$  млн рр.

**Вступ.** Граніти Мокромосковського масиву, які знаходяться в межах Середньопридніпровського мегаблоку Українського щита, є основним петротипом гранітів одніменного комплексу, виділеного в Кореляційній хроностратиграфічній схемі [6] на рівні 2,8 млрд рр. Раніше [1] вік Мокромосковського масиву був визначений за результатами уран-свинцевого ізотопного датування двослюдяних гранітів за цирконом —  $2825 \pm 10$  млн рр.

**Геологічна позиція.** Мокромосковський масив — великий, складно побудований plutон неправильної форми загальною площею понад  $1000 \text{ km}^2$ , розташований на північний схід від м. Запоріжжя. Численні скельні виходи порід простежуються по берегах річок Мокра Московка, Вольнянка та Дніпро [4]. Формування plutону було пов'язано з вкоріненням високотемпературного розплаву, що підтверджується даними щодо температури гомогенізації розплавних включень у кварці —  $760—800^\circ\text{C}$  [3]. Подальший розвиток магматичного осередку відбувався в результаті активного магматичного заміщення інфільтраційного типу [5].

© С.І. КУРИЛО, Л.М. СТЕПАНЮК, О.Б. БОБРОВ,  
О.М. ПОНОМАРЕНКО, Т.І. ДОВБУШ, В.В. СУКАЧ, 2012

За геологічними спостереженнями, масив сформувався протягом двох фаз [4]. Граніти першої фази представлені такими текстурно-петрографічними відмінами: сірі рівномірнозернисті біотитові граніти, сірувато-жовті рівномірнозернисті біотитові граніти, сірі рівномірнозернисті двослюдяні граніти. Сірувато-жовті рівномірнозернисті біотитові граніти розвинуті переважно в західній частині масиву, де вони розкриті низкою кар'єрів. Ці граніти поступово переходять у звичайні сірі різновиди, які нерідко спостерігаються серед рожевих у вигляді окремих плям різної форми. Сірі двослюдяні граніти відслонюються у східній частині масиву біля контакту з вмісною товщою [8].

З другою фазою пов'язане утворення рожевих та сірих апліт-пегматоїдних гранітів, пегматитів та жильних дрібнозернистих гранітів [5, 8]. Вони утворюють самостійні поля, а також численні жили та штоки в породах рами і гранітах першої фази. Найбільше їх поле — Вольнянське, площею до  $190 \text{ km}^2$  — спостерігається на лівобережжі Дніпра. Складене воно пегматоїдними гранітами, що часто переходять у типові пегматити, серед яких трапляються численні дрібні (потужністю до перших метрів, інколи до десяти метрів і більше) останці гнейсів.



Рис. 1. Мокромосковський граніт з Янцівського кар'єру  
Fig. 1. Mokromoskovsky granite from Yantsivsky open-cut mine

Пегматити, пегматоїдні та апліт-пегматоїдні граніти часто присутні в крайовій фації рівномірнозернистих гранітів першої фази, однак більш характерні вони для південного обрамлення Мокромосковського масиву [8].

Вмісними породами мокромосковських гранітів є біотит-плагіоклазові граніто-гнейси та мігматити. Західніше від Мокромосковського масиву розвинута вольнянська товща, представлена мігматизованими біотит-плагіоклазовими гнейсами з окремими прошарками й останцями амфіболітів, рідше ультрабазитів. Зі сходу до мокромосковських гранітів приєднується товща мігматитів, наскічених білими або світло-рожевими мусковітовими гранітами та пегматитами. Вся вона характеризується витриманим північно-східним простяганням за азимутом на північний схід 60–70° та падінням на південний схід під кутом 40–80°. Далі на схід від неї поступово зникають прояви вилугувування й породи переходят у звичайні мігматити біотит-плагіоклазового складу такого ж північно-східного простягання [5].

На південному сході масиву поширені породи Конкської зеленокам'яної структури, метаморфізовані в умовах епіidot-амфіболітової та зеленосланцевої фацій метаморфізму. В області контакту з мокромосковськими гранітами, в північно-західній частині структури спостерігаються породи, що зазнали змін в умовах вищої температури. Парагенезиси тут відповідають роговообманково-роговиковій фації контактового метаморфізму. Переважно спостерігаються такі мінеральні асоціації: кварц — плагіоклаз — мікроклін — мусковіт — біотит, плагіоклаз — рогова обманка — кварц — біотит — біотит — ставроліт — андалузит — кор-

дієрит — кварц — плагіоклаз, флогопіт — актиноліт — альмандин — турмалін — ставроліт — біотит — плагіоклаз — кварц, біотит — альмандин — кумінгтоніт — кварц, біотит — ставроліт — кордієрит — силіманіт — кварц — плагіоклаз. У зоні екзоконтакту відмічаються мало поширені піроксенові скарни, а також рідкісні малопотужні жили грейзенів кварц-мусковітового, кварц-альбіт-мусковіт-калійпольовошпатового складу; в одній з жил встановлено високий вміст топазу. Відмічено також жильні утворення з рідкіснометалевою мінералізацією [2].

**Методика і результати дослідження.** Монацити датували класичним уран-свинцевим ізотопним методом. Хімічна підготовка зразків для мас-спектрометричного аналізу виконана за методикою Кроу [4, 7]. Ізотопні дослідження свинцю та урану виконані на восьмиколекторному мас-спектрометрі MI-1201 AT в мультиколекторному статичному режимі; математична обробка експериментальних даних — за програмами Pb Dat і ISOPLOT [10, 11]. Похиби визначення віку наведені за 2σ. Як стандартний зразок для перевірки метрологічних характеристик методу використано стандарт циркону ІГМР-1.

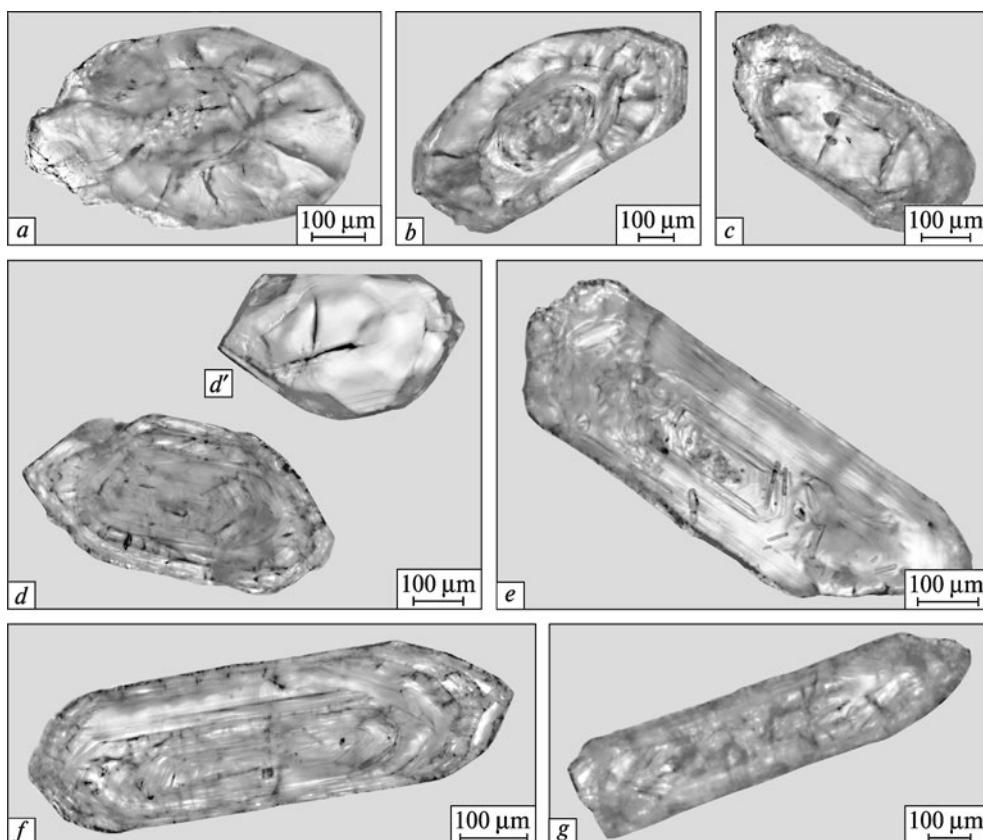
Вік визначали для світло-сірого двослюдяногого граніту, пр. МК-1/1, відібраного в Янцівському кар'єрі (рис. 1).

Світло-сірий двослюдянний граніт має нечітку такситову текстуру. Структура його рівномірнозерниста, дрібно-середньозерниста з середнім розміром зерен 0,8–1,5 мм, реліктова гранітна з інтенсивним проявом тектонобластезу.

Мінеральний склад, %: плагіоклаз — 41, кварц — 25, мікроклін — 20, біотит — 10, мусковіт — 2, рудні — 3, акцесорні — апатит, циркон, монацит, із рудних трапляються пірит та магнетит. Вторинні зміни полягають у серицитизації та частковій серицитизації й карбонатизації плагіоклазу, а також у розвитку мусковіту та хлориту по біотиту.

Хімічний склад граніту такий, ваг. %:  $\text{SiO}_2$  — 69,16;  $\text{TiO}_2$  — 0,37;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 14,81;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,1;  $\text{FeO}$  — 3,19;  $\text{MnO}$  — 0,07;  $\text{MgO}$  — 1,5;  $\text{CaO}$  — 1,79;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 4,05;  $\text{K}_2\text{O}$  — 3,95;  $\text{P}_2\text{O}_5$  — 0,08;  $\text{H}_2\text{O}^-$  — 0,06; в. п. п. — 1,09; сума — 100,21.

Плагіоклаз представлений ксено- та зірдка ідіоморфними зернами розміром 0,7–2,5 мм. За кутом згасання полісингетичних двійників відповідає олігоклазу ( $\text{An}_{25}\%$ ). Зерна плагіо-



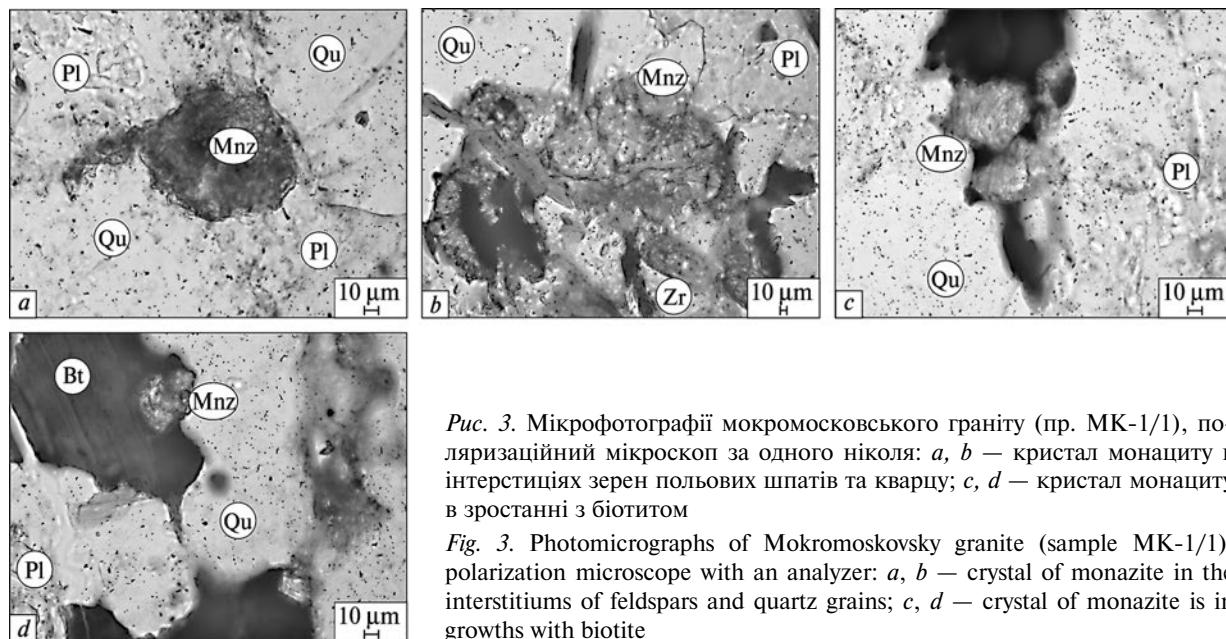
*Рис. 2.* Мікрофотографії кристалів циркону мокромосковського граніту (пр. МК-1/1), поляризаційний мікроскоп без аналізатора: *a* — кристал з ізометричним ядром; *b* — призматичний кристал зі складно побудованим ядром та незначними рекристалізаційними наростаннями на вершинках; *c* — кристал з заокругленим тріщинуватим ядром і рекристалізаційними наростаннями, переважно на вершинках; *d* — призматичний кристал з симетрично зональним "магматичним" ядром та тонкою оболонкою; *d'* — короткотризматичний кристал з однорідним ізометричним ядром; *e* — видовженопризматичний кристал, ядро якого містить численні включення; *f* — складно побудований видовженопризматичний кристал з симетрично зональним ядром та декількома рекристалізаційними оболонками; *g* — видовженопризматичний кристал з сильно тріщинуватим неоднорідним ядром

*Fig. 2.* Photomicrographs of zircon crystals from Mokromoskovsky granite (sample MK-1/1), polarization microscope without an analyzer: *a* — a crystal with an isometric kernel; *b* — a prismatic crystal with the difficultly built kernel and insignificant recrystallization growths on tops; *c* — crystal with a rounding fissuring kernel and recrystallization growths, mainly on tops; *d* — a prismatic crystal with a symmetric zonal "magmatic" kernel and thin shell; *d'* — a short prismatic crystal with a homogeneous isometric kernel; *e* — a long prismatic crystal with a kernel which contains the numerous includings; *f* — the difficultly built long prismatic crystal with a symmetric zonal kernel and with a few recrystallization shells; *g* — a long prismatic crystal with a strongly fissuring heterogeneous kernel

клазу зазнали впливу деформацій, які визначаються за зубчастим згасанням полісинтетичних двійників, роздробленими та рекристалізованими границями на межі з іншими зернами польових шпатів та кварцу. В ділянках найбільш інтенсивного дроблення плагіоклаз утворює гранульовані зерна разом з кварцом. Часто зернам плагіоклазу характерна мірмекітизація, яка особливо чітко проявлене на границі з мікрокліном або в пойкілітових включеннях його у мікрокліні. Значно поширеними є антиперитти заміщення. Деякі зерна

містять пойкілітові включення кварцу, апатиту та луски біотиту. Плагіоклаз серицитизований, зрідка по ньому розвиваються мусковіт і кальцит.

*Мікроклін* ксеноморфний, розміром від 1,2 до 2,4 мм з чіткою мікрокліновою граткою (зрідка трапляються зрізи без мікроклінової гратки). Зерна деформовані, з хвилястим згасанням. Внаслідок крихко-пластичних деформацій утворилися (рекристалізаційні) зерна розміром 0,1—0,3 мм, які майже не мають слідів деформації та вторинних змін. Відмічаються ви-



*Ruc. 3. Мікрофотографії мокромосковського граніту (пр. МК-1/1), поляризаційний мікроскоп за одного ніколя: a, b — кристал монациту в інтерстиціях зерен польових шпатів та кварцу; c, d — кристал монациту в зростанні з біотитом*

*Fig. 3. Photomicrographs of Mokromoskovsky granite (sample MK-1/1), polarization microscope with an analyzer: a, b — crystal of monazite in the interstitium of feldspars and quartz grains; c, d — crystal of monazite is in growths with biotite*

падки, коли пізній мікроклін фактично облямовує первинний плагіоклаз, заміщаючи його.

Відмічаються три генерації кварцу. Перша генерація представлена великими ксеноморфними зернами з кутастими краями, інколи заокругленими зернами розміром 0,8—1,4 мм, трохи мутнуватий у шліфах (за одного ніколя), з інтенсивними проявами крихко-пластичних деформацій. Друга генерація представлена рекристалізованими зернами ізометричної форми розміром до перших десятих міліметра. Третя генерація — прожилки, що розвиваються по спайності польових шпатів.

*Біотит* наявний у вигляді двох генерацій. Біотит першої генерації лускатої форми, розміром 0,8—1 мм, коричневого забарвлення з нечітко вираженим плеохроїзмом: по Ng — бурій, темно-коричневий та темно-коричневий з брудно-зеленим відтінком, по Np — світ-

ло-коричневий або брудно-жовтий. Біотит цієї генерації помітно деформований, кородованій з країв, часто по ньому розвивається мусковіт, зрідка хлорит.

Біотит другої генерації більш пізній, характеризується лускатими зернами, дещо дрібнішими, ніж зерна першої генерації, розміром від 0,2 до 0,8 мм. Зерна утворюють рекристалізаційні друзоподібні скупчення разом з мусковітом і хлоритом, що часто обростають ранній біотит, або ж трапляються у вигляді окремих зерен витягнуто-лускатої форми. Найменше змінені зерна мають дещо світліше забарвлення, ніж зерна першої генерації, їх забарвлення коричневе по Ng та світло-коричневе або жовте по Np.

*Мусковіт* характеризується безбарвними ідіоморфними лусками, інколи частково деформованими. Розвивається переважно по біо-

#### Вміст урану, свинцю та ізотопний склад свинцю в монацитах із двослюдяного граніту

Мокромосковського масиву, пр. МК-1/1

Content of uranium, lead, and isotopic composition of lead in turnerite from the dual-mica granite of Mokromoskovsky massif, sample MK-1/1

Фракція мінералу, мм	Вміст, ppm		Ізотопні співвідношення					Вік, млн рр.		
	U	Pb	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
Не поділена	1209	7228	1280	5,1685	0,061234	0,38871	9,8711	2117	2423	2690,9
>0,07	781,9	4645	952	5,0808	0,055596	0,35139	8,9268	1941	2331	2691,5
0,07—0,05	668,1	3881	820	5,0347	0,063222	0,38652	9,8057	2107	2417	2689,2
0,05—0,04	728,6	4810	1080	5,1167	0,062175	0,43424	11,039	2325	2526	2692,7
<0,04	807,9	6190	672	4,9230	0,063247	0,50793	12,975	2648	2678	2700,6

П р и м і т к а. Поправка на звичайний свинець уведена за Стейсі та Крамерсом на вік 2700 млн рр.

титу, утворюючи зернові скупчення з біотитом другої генерації та хлоритом, зрідка по плагіоклазу у вигляді пластинок.

Також вторинним мінералом є хлорит, який розвивається по біотиту. Трапляються поодинокі випадки, коли хлорит утворює повну псевдоморфозу по біотиту. Забарвлення його зелене з ледь помітним плеохроїзмом від темно-зеленого до зеленого. Також незначно поширеній кальцит, який розвивається по тріщинах спайності польових шпатів.

Кристали цирконів представлені двома типами. Перший — відносно великі ( $>0,07$  мм) кристали коричневого та світло-коричневого забарвлення, призматичної, рідше видовжено-призматичної форми з дещо заокругленими вершинами та ребрами, напівпрозорі. Внаслідок незначного озалізnenня деякі циркони характеризуються рудим, рідше рудо-жовтим забарвленням, інколи з більш густо забарвленими вершинами. Другий — дрібні ( $<0,07$  мм) безбарвні прозорі кристали, переважно видовжено-призматичної, зрідка призматичної форми.

Завдяки дослідженням кристалів циркону під поляризаційним мікроскопом виявлено їхню гетерогенну будову, що обумовлена наявністю ядер у більшості кристалів. Ядра відрізняються вищими кольорами інтерференції та представлені двома морфологічними типами: 1 — ідіоморфні, призматичного габітусу з тонкою концентричною зональністю, яка значно менше проявлена в центральній їх частині, часто з обламаними вершинами та нерівними краями (рис. 2, d—g); 2 — округлі, переважно тріщинуваті з незначним видовженням (рис. 2, a, b, d). Останні мають менше поширення. Зрідка відмічаються непрозорі сильно ізотропізовані кристали циркону.

Оболонки цирконів характеризуються тонкою магматичною зональністю з невисокими показниками двозаломлення, на вершинах яких зрідка спостерігається рекристалізаційне доростання.

Під поляризаційним мікроскопом у зразках кристалів циркону виявлено численні включення, поширені у центральній частині кристалів у межах ядер та рідше — в оболонках (рис. 2, e). Включення в ядрах орієнтовані хаотично або вздовж граней призматичного поясу.

Під бінокуляром ядра циркону практично не помітні, що унеможливлює відбір кристалів без ядер та визначення достовірного віку граніту за цирконом.

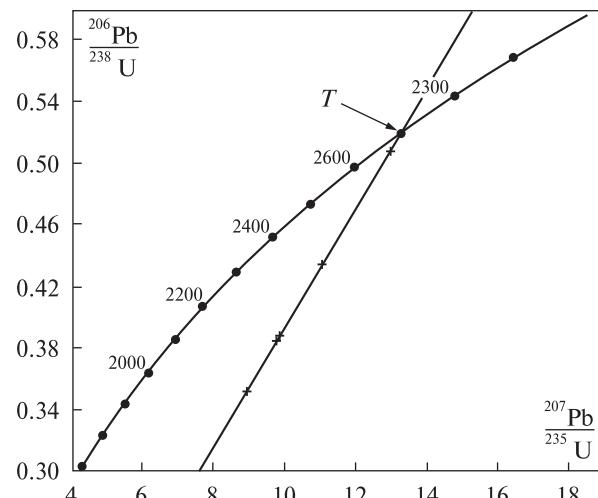


Рис. 4. Діаграма з конкордією для монациту мокромосковського граніту (пр. МК-1/1).  $T$  — верхній перетин дискордії з конкордією, відповідає віку  $2699,6 \pm 8$  млн рр.

Fig. 4. A diagram with concordia for the monazite from Mokromoskovsky granite (sample MK-1/1).  $T$  — the overhead crossing of discordia with a concordia which is meet of the age  $2699.6 \pm 8$  million years

Монацити представлені жовтими та буревато-жовтими непрозорими кристалами пампушкоподібної, зрідка дещо сплющеної форми. У багатьох кристалах відмічаються включення породоутворювальних та рудних мінералів і зростання з ними. У шліфах монацит переважно спостерігається в інтерстиціях зерен польових шпатів і кварцу (рис. 3, a, b), зрідка знаходитьться в зростаннях з біотитом першої генерації (рис. 3, c, d).

Для визначення віку граніту під бінокуляром було відібрано чотири розмірні фракції кристалів без видимих включень інших мінералів і визначено в них вміст урану, свинцю та ізотопний склад свинцю (таблиця).

За верхнім перетином конкордії лінією регресії, розрахованої за аналітичними даними, наведеними в таблиці, вік монациту, а, отже, і граніту, становить  $2699,6 \pm 8$  млн рр. (рис. 4).

Таким чином, вік гранітів першої фази інтрузії —  $2700 \pm 8$  млн рр., а отримане раніше значення віку за цирконом —  $2825 \pm 10$  млн рр., можливо, є дещо завищеним, вірогідно, у зв'язку з присутністю в кристалах цього мінералу більш древніх реліктових ядер або є наслідком вельми тривалого формування Мокромосковського масиву.

Робота виконана за сприяння ДФФД України в рамках проекту Ф40.6/029.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Артеменко Г.В. Геохронологическая корреляция вулканизма и гранитоидного магматизма юго-восточной части Украинского щита и Курской магнитной аномалии // Геохимия и рудообразование. — 1995. — Вып. 21. — С. 129—154.
2. Берзенин Б.З., Кичурчак В.М. К петрологии Мокромосковского массива // Геол. журн. — 1978. — 38, № 5. — С. 132—135.
3. Бобров А.Б., Берзенин Б.З. Температурный режим формирования альлохтонных гранитов Среднего Приднепровья // Там же. — 1982. — 42, № 1. — С. 93—96.
4. Геохронологическая шкала докембрия Украинского щита / Н.П. Щербак, Г.В. Артеменко, Е.Н. Бартницкий и др. — Киев : Наук. думка, 1989. — 144 с.
5. Державна геологічна карта. Центральноукраїнська серія (аркуші L-36-VI (Запоріжжя), L-37-I (Пологи)) : Поясн. зап. — 1 : 200000. — К., 2004. — С. 67—68.
6. Кореляційна хроностратиграфічна схема раннього докембрію Українського щита : Поясн. зап. / К.Ю. Єсипчук, О.Б. Бобров, Л.М. Степанюк та ін. — К. : УкрДГРІ, 2004. — 30 с.
7. Орса В.І. Петрологія граніто-гнейсового комплексу Середнього Придніпров'я. — К. : Наук. думка, 1973. — 172 с.
8. Орса В.І. Гранитообразование в докембрии Среднеприднепровской гранит-зеленокаменной области. — Киев : Наук. думка, 1988. — 204 с.
9. Kroug T.E. A law contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determination // Geochim. et cosmochim. acta. — 1973. — 37, No 3. — P. 485—494.
10. Ludwig K.R. Pb Dat for MS-DOS, version 1.06 // U.S. Geol. Surv. Open-File Rept. — 1989. — No 88-542. — P. 40.
11. Ludwig K.R. ISOPLT for MS-DOS, version 2.0 // Ibid. — 1990. — No 88-557. — P. 38.

Надійшла 28.12.2011

С.І. Курило, Л.М. Степанюк, А.Б. Бобров,  
А.Н. Пономаренко, Т.И. Довбуш, В.В. Сукач

## УРАН-СВИНЦОВЫЙ ИЗОТОПНЫЙ ВОЗРАСТ МОНАЦИТА ИЗ ДВУСЛЮДЯНОГО ГРАНИТА МОКРОМОСКОВСКОГО МАССИВА

Возрастное положение гранитоидов Мокромосковского массива в Кореляционной хроностратиграфической схеме находится на уровне 2,8 млрд лет, что установлено по результатам уран-свинцового изотопного датирования цирконов из двуслюдяных гранитов. Однако проведенные нами петрографические исследования типичного мокромосковского двуслюдяного гранита и изучение особенностей анатомии кристаллов циркона, извлеченных из него, показали, что использовать последний для определения истин-

ного возраста изученных гранитов нельзя из-за реликтовых ядер, наблюдаемых в значительном количестве кристаллов. Поэтому возраст мокромосковского гранита определен классическим уран-свинцовым методом по акцессорному монациту и составляет  $2700 \pm 8$  млн лет.

S.I. Kurilo, L.M. Stepanyuk, O.B. Bobrov,  
O.M. Ponomarenko, T.I. Dovbysh, V.V. Sukach

## URANIUM-LEAD ISOTOPIC AGE OF MONAZITE FROM DUAL-MICA GRANITE OF THE MOKROMOSKOVSKY MASSIF

Mokromoskovsky massif is a large, difficultly built pluton of a wrong shape the general area of which is over 1000 km<sup>2</sup> and is located to the east of t. Zaporizhzhya. By the geological supervisions the massif was formed during two phases. The granites of the first phase are presented by different texture and petrographic variety: grey equigranular biotite granites, grayish-yellow equigranular biotite granites, grey equigranular two mica granites. The second phase is related with a formation of pink and grey aplite-pegmatite of granites, pegmatites and tendon fine-grained granites. The age of a light-gray two mica granite, sample of MK-1/1, selected in Yantsivsky career was determined by us. Light grey two mica granite has fuzzy taxitic texture. A structure is equigranular, medium grained with the middle size of grains 0.8—1.5 mm, relict granit with the intensive areas of tectonoblastic. Mineral composition (%): plagioclase (41), quartz (25), microcline (20), biotite (10); muscovite (2); mineries (3); accessory is an apatite, zircon, monazite, the ore minerals are presented by brazil and magnetite. The crystals of zircons are presented by two types. The first are relatively large ( $>0.07$  mm) brown and light brown crystals, prismatic, sometimes of extended-prismatic forms and some of them have rounded tops and ribs, semitransparent. The second group are shallow ( $<0.07$  mm) colourless transparent crystals, mainly extended-prismatic, sometimes of prismatic form. A heterogeneous structure is conditioned by the presence of kernels in the majority of crystals. Kernels are distinguished by the higher colors of interference. It is impossible to find out the kernels with the help of binocular. It makes impossible to select crystals without kernels and to determine the reliable age of granite. Monazite is presented by yellow and brown-yellow opaque crystals, pampushka like shape, mainly of a round form. Monazite are mainly happens in the micro-sections in the interstitiums of grains of feldspars and quartz, sometimes are in growths with biotite of the first generation. For determination of the age of granite four size fractions of crystals were selected without the visible including of other minerals. The contents of uranium, lead, and isotopic composition of lead was determined by the classic uranium-lead isotopic method. Thus, the age of granites of the first phase of intrusion is  $2700 \pm 8$  million years. The age of  $2825 \pm 10$  million years determined with the help of zircon is overpriced because of the presence of relict kernels in zircons.

УДК 550.93

Г.В. Артеменко, И.А. Швайка, В.В. Демедюк, Т.И. Довбуш, А.Б. Высоцкий

Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семененко НАН Украины  
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34

E-mail: regul@igmof.gov.ua

## ВОЗРАСТ И ГЕНЕЗИС МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОД ДРАГУНСКОЙ ТОЛЩИ В ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ БЕЛОЦЕРКОВСКОЙ СТРУКТУРЫ (ПРИАЗОВСКИЙ МЕГАБЛОК)

Основные кристаллосланцы гранулитовой фации драгунской толщи претерпели регressiveный метаморфизм 2,04–2,07 млрд лет тому назад в результате внедрения палеопротерозойских гранитов. Гранат-биотитовые гнейсы драгунской толщи — это бластомилюниты по архейским тоналитам. По минералогическим особенностям, уран-свинцовым и торий-урановым изотопным характеристикам циркон из гранат-биотитовых гнейсов аналогичен широкону из палеоархейских (3560 млн лет) тоналитовых гнейсов. Верхняя возрастная граница формирования гранат-биотитовых гнейсов определяется временем их гранитизации и метаморфизма — 2065,1 млн лет тому назад.

**Вступление.** В раннедокембрийских гранулит-гнейсовых комплексах широко распространена ассоциация метаморфических пород, представленная гранат-биотитовыми гнейсами, высокоглиноземистыми гнейсами, железисто-кремнистыми образованиями, кварцитами, мраморами и основными кристаллосланцами [4]. В пределах Украинского щита (УЩ) они наиболее распространены в Приазовском и Днестровско-Бугском мегаблоках, останцы их известны также в Днепровской антиклинальной структуре Среднеприднепровского мегаблока и выделяются в составе центрально-приазовской и бугской серий, драгунской, волчанской и токмаковской толщ [7]. Возраст, генезис и стратиграфическая корреляция этих метаморфических пород из разных структурно-фаціальных зон остаются до настоящего времени предметом острой дискуссии. С их определением связано решение вопросов о времени блоковой делимости УЩ, накопления первых достаточно мощных хемогенно-осадочных железисто-кремнистых образований и их геологических соотношений с мезоархейскими зеленокаменными поясами.

© Г.В. АРТЕМЕНКО, И.А. ШВАЙКА, В.В. ДЕМЕДЮК,  
Т.И. ДОВБУШ, А.Б. ВЫСОЦКИЙ, 2012

Нами изучены выходы на поверхность метаморфических пород драгунской толщи в западной части Белоцерковской структуры Приазовского мегаблока, расположенной между Куйбышевской и Обиточненской гранитно-купольными структурами [3] (рис. 1). Некоторые исследователи рассматривают ее как синклиналь (размер до 20 × 45 км) [2, 6, 9]. На востоке она ограничена Гуровской антиклиналью, отделяющей ее от Центрально-Приазовской синклиналии [6]. Ось Белоцерковской структуры имеет субширотное простирание. Она сложена породами западноприазовской серии и драгунской толщи — биотитовыми и амфиболовыми плагиогнейсами, породами железисто-кремнисто-метабазитовой формации, а также глиноземистыми и графитсодержащими гнейсами и кальцифирами. Падение пород Белоцерковской структуры по линии контакта на западе, севере и юге очень крутое — от 70—80 до 90°. Эта весьма сложная по геологическому строению структура к настоящему времени исследована очень слабо, чем и обусловлена актуальность наших исследований. Изотопные определения выполнены в лаборатории ИГМР им. Н.П. Семененко НАН Украины. Химическая подготовка образцов для масс-спектрометрического анализа произ-

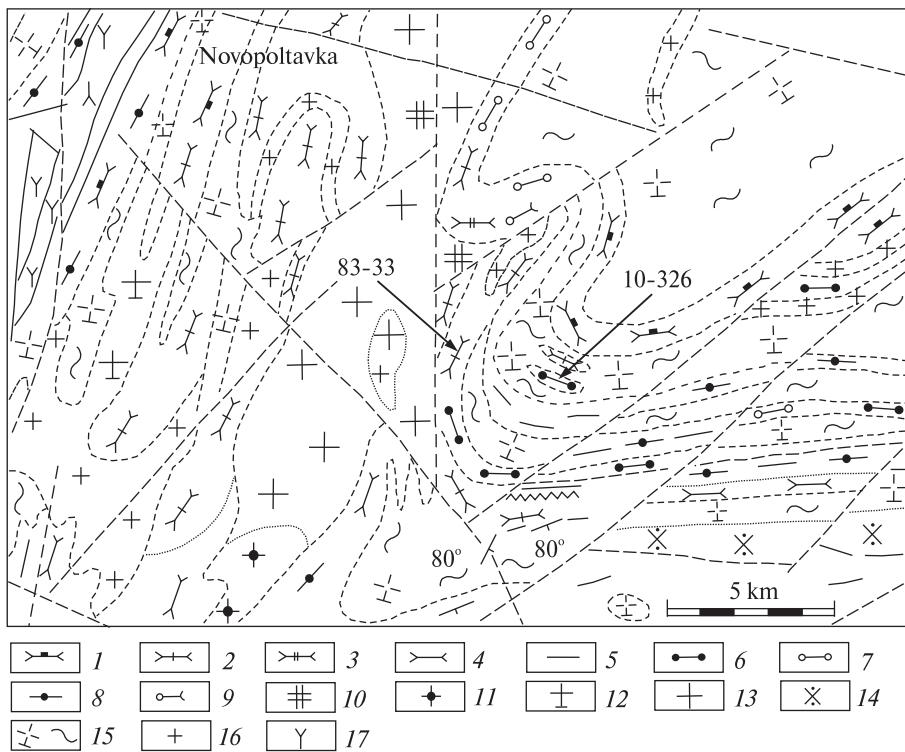


Рис. 1. Геологическая карта участка работ (по [1]):  
1 — амфиболиты пироксенодержащие; 2 — гнейсы и кристаллосланцы двупироксеновые, часто амфибилизованные; 3 — гнейсы и кристаллосланцы биотит-гиперстеновые, часто с гранатом, гнейсы гиперстеновые; 4 — гнейсы и кристаллосланцы биотит-диопсидовые, биотит-амфибол-диопсидовые; 5 — гнейсы биотитовые; 6 — гнейсы гранат-биотитовые; 7 — гнейсы биотит-силлиманитовые; 8 — гнейсы и кристаллосланцы биотит-амфиболовые, амфиболовые; 9 — гнейсы графит-биотитовые, силлиманит-графит-биотитовые; 10 — эндербиты; 11 — пироксен-хорнбленде граниты; 12 — тоналиты; 13 — граниты биотит-роговообманковые; 14 — диориты, кварцевые диориты; 15 — плагиограниты и плагиомигматиты биотитовые; 16 — граниты аплит-пегматоидные; 17 — сиениты

Fig. 1. Geological map of the work's area [1]: 1 — amphibolites pyroxenobearing; 2 — two-pyroxene gneisses and crystalline shists often amphibolized; 3 — biotite-hypersthene gneisses and crystalline shists, often with garnet, hypersthene gneiss; 4 — gneisses and crystalline shists of biotite-diopsid, biotite-amphibole-diopside; 5 — biotite gneisses; 6 — garnet-biotite gneisses; 7 — biotite-sillimanite gneisses; 8 — biotite-amphibole, amphibole gneisses and crystalline shists; 9 — graphite-biotite, sillimanite-graphite-biotite gneisses; 10 — enderbites; 11 — pyroxene-hornblende granite; 12 — tonalites; 13 — biotite-hornblende granite; 14 — diorite, quartz diorite; 15 — biotite plagiogranites and plagiomigmatites; 16 — aplite-pegmatoid granites; 17 — syenites

ведена по методике Т.Е. Krogh [12]. Изотопные измерения свинца и урана выполнены на восьмиколлекторном масс-спектрометре МИ 1201 АТ.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Породы драгунской толщи в западной части Белоцерковской структуры отобраны в заброшенном карьере у железной дороги возле станции Верхний Токмак и в обнажениях на р. Токмак на субмеридиональном отрезке ее верхнего течения в с. Верхний Токмак.

Выход раннедокембрийских пород в заброшенном карьере у железной дороги имеет ширину около 200 м [5]. В этом обнажении останцы основных кристаллосланцев и гнейсов биотитовых, биотит-гранат-силлиманитовых, биотит-гранат-кордиеритовых, биотит-гранатовых и пироксен-биотитовых наблюдаются среди более поздних полосовидных тел лейкократовых гранитов, которые залегают субсогласно с ними (азимут падения ЮВ 110°,

углы падения 75—90°). Этот комплекс пород, представляющий собой глубинный срез разлома, ограничивающего Белоцерковскую структуру (*shear-zone*), прорывают недеформированные пегматоидные розовые граниты. Описанные останцы метаморфических пород отнесены к драгунской толще архейского возраста [2]. Для наших геохронологических и минералогических исследований в этом обнаружении была отобрана проба пироксен-амфиболовых кристаллосланцев (пр. 83-33).

Пироксен-амфиболовые кристаллосланцы характеризуются гранобластовой структурой. Минеральный состав, %: плагиоклаз — 40; пироксен (Cpx + Opx) — 60; апатит — 1. Пироксен замещается амфиболом. Наблюдаются раскисление плагиоклаза. Эти наблюдения указывают на регressiveный метаморфизм, наложенный на основные кристаллосланцы и связанный с внедрением в эту породу более поздних гранитоидов.

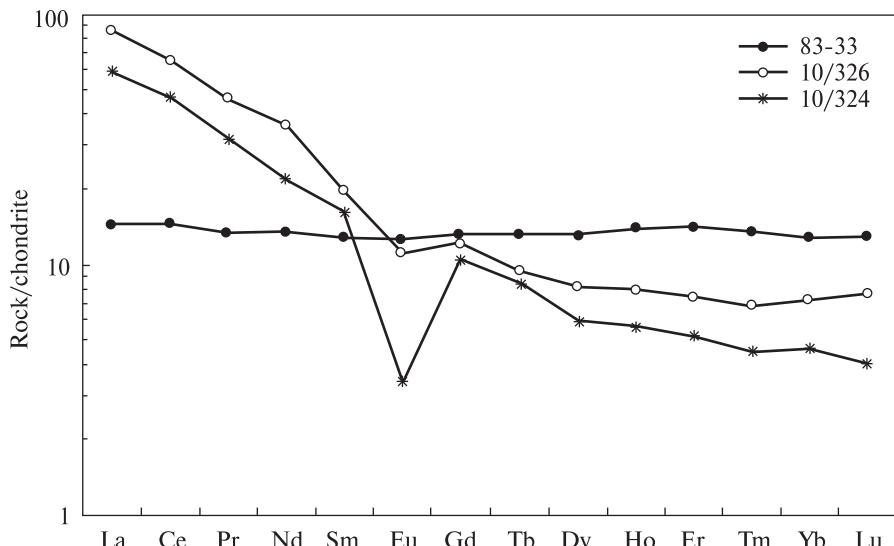


Рис. 2. График распределения РЗЭ в гранат-биотитовых гнейсах, основных кристаллосланцах и низкощелочных гранитах. Нормировано на хондрит [13]

Fig. 2. REE distribution in garnet-biotite gneisses, basic crystalline shists and lowalkaline granites. Normalized to chondrite [13]

По химическому составу пироксен-амфиболовые кристаллосланцы относятся к нормальному петрохимическому ряду основных пород ( $\text{SiO}_2 = 48,96\%$ ;  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 2,64$ ;  $\text{TiO}_2 = 1,04$ ,  $mg = 0,36$ ) (табл. 1) [8]. На диаграмме *AFM* их фигуративная точка состава попадает в поле толеитовой серии. Содержание, ppm: Cr — 128; Ni — 58,3; V — 294; Nb — 3,81; Ta — 0,26 (табл. 2). Высокие значения отношений  $\text{Nb/La}_N = 1,08$  и  $\text{Ti/Zr} = 121,5$  указывают на отсутствие коровой контаминации. Распределения РЗЭ не дифференцированное —  $(\text{La/Yb})_N = 1,12$  при  $\text{Yb}_N = 12,77$  (рис. 2). Породы характеризуются низким содержанием РЗЭ ( $\Sigma\text{РЗЭ} = 34,8$  ppm). На мультиэлементной диаграмме выделяются отрицательные аномалии Sr и Eu и положительная — Ti (рис. 3), что указывает на процессы фракционирования расплава базитов в магматическом источнике.

Из пироксен-плагиоклазовых кристаллосланцев были выделены монацит и циркон. Циркон прозрачный, светло-розового цвета с алмазным блеском ("драгоценный" циркон). Его кристаллы эллипсовидной формы с многочисленными мелкими гранями. По минералогическим характеристикам соответствуют метаморфогенному циркону. Монацит представлен округлыми прозрачными зернами светло-желтого цвета с блестящей поверхностью. Аналогичный по минералогическим характеристикам монацит установлен в гранитах, прорывающих пироксен-амфиболовые кристаллосланцы. Это позволяет сделать вывод, что монацит в пироксен-амфиболовых кристаллосланцах наложенный.

Определен изотопный возраст монацита из пироксен-амфиболовых кристаллосланцев. Значения его по разным уран-свинцовым изотопным отношениям в монаците характеризуются высокой дискордантностью (табл. 3). Изотопный возраст монацита по изотопному отношению  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  равен 2035,8 млн лет (табл. 3) — это минимальное значение возрас-

Таблица 1. Результаты химических анализов

Table 1. Results of chemical analysis

Оксиды, %	1	2	3
$\text{SiO}_2$	70,86	75,38	48,96
$\text{TiO}_2$	0,47	0,04	1,04
$\text{Al}_2\text{O}_3$	11,94	13,34	13,66
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,1	<0,1	2,26
$\text{FeO}$	5,76	2,37	12,47
$\text{MnO}$	0,09	<<0,02	0,22
$\text{MgO}$	2,52	0,24	8,14
$\text{CaO}$	2,28	1,15	9,49
$\text{Na}_2\text{O}$	2,42	2,52	2,04
$\text{K}_2\text{O}$	1,4	3,86	0,60
$S_{\text{общ}}$	<0,02	—	Следы
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,05	0,07	0,12
$\text{CO}_2$	Не опр.	Не опр.	0,25
$\text{H}_2\text{O}^-$	0,6	0,42	Следы
П. п. п.	1,21	0,4	1,13
Сумма	99,72	99,79	100,38
$mg$	1,73	0,65	0,36

Примечание. 1 — гнейс гранат-биотитовый, правый берег р. Токмак в средней части с. Верхний Токмак (пр. 10/326); 2 — жила низкощелочного гранита, там же (пр. 10/324); 3 — пироксен-амфиболовый кристаллосланец, заброшенный карьер возле ст. Верхний Токмак (пр. 83-33). Химические анализы выполнены в ИГМР им. Н.П. Семененко НАН Украины.

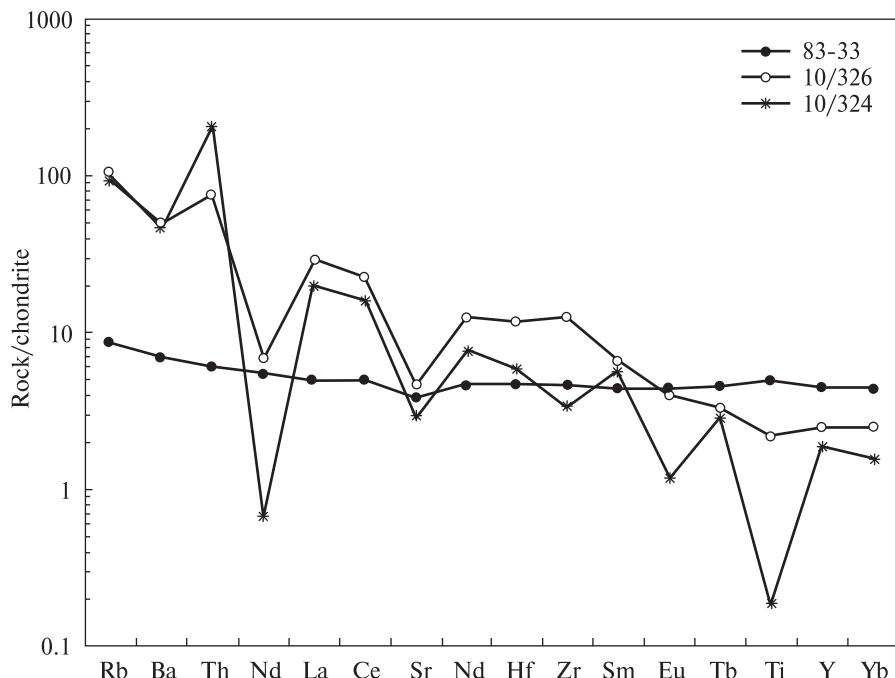


Рис. 3. Мультиэлементная диаграмма для гранат-биотитовых гнейсов, основных кристаллосланцев и низкощелочных гранитов. Нормировано на примитивную мантию [13]

Fig. 3. Multi-element diagram for garnet-biotite gneisses, basic crystalline shists and lowalkaline granites. Normalized to primitive mantle [13]

та монацита. Оно соответствует возрасту регressiveного метаморфизма, наложенного на основные кристаллосланцы гранулитовой фации драгунской толщи и связанного с внедрением гранитоидов палеопротерозойского возраста.

Другой участок наших исследований расположен в верховьях р. Токмак на его субмери-

Таблица 2. Результаты анализов элементов методом ICP-MS  
Table 2. The analysis result by ICP-MS method

Элемент, ppm	1	2	3	Элемент, ppm	1	2	3
Rb	64,5	60,9	5,6	Nd	16,7	10,4	6,22
Sr	98,3	61,5	79,6	Sm	3,0	2,4	1,96
Ba	339	328	47,6	Eu	0,65	0,20	0,73
V	66,9	<ПО	294	Gd	2,5	2,1	2,69
Cr	176	<ПО	128	Tb	0,36	0,31	0,49
Co	24,2	1,5	57,3	Dy	2,1	1,5	3,27
Ni	125	14,5	58,3	Ho	0,45	0,32	0,78
Cu	99,0	134	19,8	Er	1,2	0,85	2,31
Zn	55,7	14,2	102	Tm	0,17	0,11	0,34
Ga	14,8	17,4	15,2	Yb	1,2	0,78	2,17
Y	11,4	8,5	20,6	Lu	0,19	0,10	0,33
Nb	4,7	0,47	3,81	Mo	0,84	0,48	<1
Ta	0,36	0,02	0,26	W	0,37	4,0	0,36
Zr	137	37,9	51,3	Pb	10,3	37	6,42
Hf	3,7	1,8	1,46	ΣРЗЭ	92,82	64,67	34,82
U	2,1	2,5	<0,1	La/Yb <sub>N</sub>	12,13	12,78	1,12
Th	6,3	17,3	0,51	Eu/Eu*	0,72	0,27	0,97
La	20,3	13,9	3,4	Nb/La <sub>N</sub>	—	—	1,08
Ce	39,6	28,7	8,87	Ti/Zr	—	—	121,5
Pr	4,40	3,0	1,26				

Примечание. Привязки даны в табл. 1. Анализ выполнен в ЦЛ ВСЕГЕИ (г. Санкт-Петербург, Россия).

диональном участке в с. Верхний Токмак, в западной части Белоцерковской структуры (рис. 1). Обнажение полосы гранат-биотитовых гнейсов находится на правом берегу р. Токмак в 800 м выше по течению от автодороги, ведущей в центр с. Верхний Токмак. Этот останец метаморфических пород мощностью до 35 м находится среди крупнозернистых пегматоидных гранитов. В приконтактовой части этих гранитов наблюдаются полосовидные отторженцы гранат-биотитовых гнейсов мощностью в несколько метров. К северному и южному краям полосы глиноземистых гнейсов приурочены тела основных кристаллосланцев мощностью до 5 м. Пачки глиноземистых пород имеют субширотное простиранье, азимут падения — ЮВ 170°, угол 60°. К гнейсам приурочено множество тонких субсогласных жил гранат-биотитовых лейкократовых гранитов и генетически связанных с ними кварцевых жил. Этот комплекс пород прорывают более поздние пегматиты. В работе Т.Г. Хмарук приведены результаты оценки PT-параметров метаморфизма глиноземистых гнейсов [10], согласно которым термодинамические условия формирования гранат-биотитовых гнейсов соответствуют условиям нижней части гранулитовой либо верхней части амфиболитовой фаций.

Для геохронологических исследований отобрана проба гранат-биотитовых гнейсов из тела мощностью 6,5 м (пр. 10/326). Гранат-

биотитовый гнейс — крупнозернистая порода с гнейсовидной текстурой и гранобластовой структурой. Минеральный состав, %: гранат — 15, биотит — 25, кварц — 20, плагиоклаз — 40, рудные минералы, апатит и циркон — в единичных зернах.

Гранат-биотитовые гнейсы характеризуются повышенной магнезиальностью  $mg = 1,73$ , практически все железо находится в форме FeO (табл. 1). В них отмечается повышенное содержание, ppm: Cr — 176; Ni — 125; Cu — 99; Zn — 55,7; Th — 6,3 и U — 2,1 (табл. 2). Значение содержания Cr и Ni в гранат-биотитовых гнейсах близко к таковому в основных кристаллосланцах, а содержания Rb, Sr, Ba и РЗЭ — к прорывающим их низкощелочным гранитам. В гранат-биотитовых гнейсах наблюдается дифференцированное распределение РЗЭ —  $(La/Yb)_N = 12,13$  при  $(Yb)_N = 7,45$  (рис. 2). Они обогащены легкими РЗЭ —  $(Ce/Sm)_N = 3,3$ ;  $(Yb/Gd)_N = 0,58$ , для них характерна отрицательная аномалия Eu ( $Eu/Eu^* = 0,72$ ). По распределению РЗЭ они подобны прорывающим их лейкократовым гранитам (пр. 10/324), которые характеризуются меньшим содержанием тяжелых РЗЭ и большей величиной отрицательной европиевой аномалии ( $Eu/Eu^* = 0,27$ ). Обогащенность гранат-биотитовых гнейсов легкими РЗЭ вызвана, вероятно, процессами гранитизации.

Из гранат-биотитовых гнейсов выделены монацит и циркон, по которым выполнены определения U-Pb изотопного возраста. Циркон из гранат-биотитовых гнейсов представлен сильно деформированными кристаллами гиацинтового типа (рис. 4). Удлинение кристаллов составляет 1 : 3, реже — 1 : 4. Часто наблюдаются пережатые формы — "восьмерки".

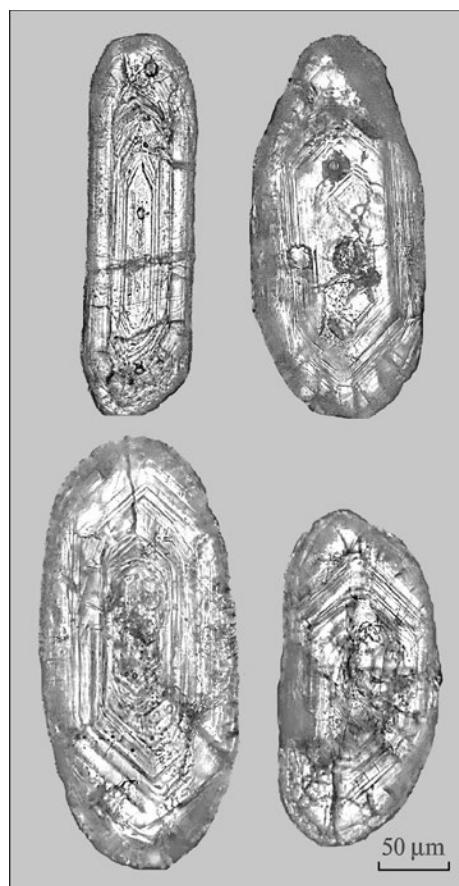


Рис. 4. Внутреннее строение прозрачного розового циркона из гранат-биотитовых гнейсов

Fig. 4. The internal structure of transparent pink zircon from garnet-biotite gneisses

Границы кристаллов слаженные. У некоторых кристаллов наблюдаются нарастания оболочек коричневого циркона. Попадаются раздробленные, фрагментированные кристаллы, окатанные формы отсутствуют. По минералогическим характеристикам он весьма схож с цирконом из палеоархейских тонали-

Таблица 3. Результаты U-Pb геохронологических исследований

Table 3. The result of U-Pb geochronological investigation

Фракция циркона, мм	Содержание, ppm		Изотопные отношения					Возраст, млн лет			U/Th
	U	Pb	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}_r/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}_r/^{235}\text{U}$	$^{206}\text{Pb}_r/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}_r/^{235}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	
<i>Пр. 10/326, гранат-биотитовый гнейс, прозрачный розовый циркон</i>											
HM, 0,1—0,2	268,8	146,2	8620	4,3224	8,1400	0,46590	14,792	2466	2802	3053,9	0,293
<i>Пр. 10/326, гранат-биотитовый гнейс, монацит</i>											
Нерассеянная	1948	3526	6635	7,7244	0,24186	0,39567	6,9611	2149	2106	2065,1	—
<i>Пр. 83/33, пироксен-амфиболовый кристаллосланец, монацит</i>											
Нерассеянная	40,37	17,1	249,9	5,6051	0,39082	0,12353	2,1374	751	1161	2035,8	—

П р и м е ч а н и е. r — радиогенный Pb, HM — немагнитная фракция.

товых гнейсов [11], от которых отличается большим количеством раздробленных зерен. Внутреннее строение не подвергшегося регенерации розового циркона тонкозональное. Для геохронологических исследований были отобраны кристаллы розового прозрачного циркона крупной фракции без видимых обрастаний более поздним коричневым цирконом (рис. 3).

Согласно полученным данным, значения изотопного возраста по разным уран-свинцовыми изотопным отношениям характеризуются высокой дискордантностью (табл. 3). Возраст отобранных кристаллов циркона по изотопному отношению  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  составляет 3053,9 млн лет — минимальное значение для этого циркона. Поскольку отобран розовый циркон без обрастаний из мелких фракций, то построение изохронной зависимости не представляется возможным и для определения возраста этого циркона необходимо использовать локальный метод датирования *SHRIMP*. По уран-свинцовыми изотопным характеристикам (табл. 3) и торий-урановому отношению (0,293) этот циркон аналогичен циркону из крупных фракций из палеоархейских тоналитовых гнейсов, в которых  $\text{Th}/\text{U} = 0,298—0,315$  [11].

Монацит представлен округлыми прозрачными зернами лимонно-желтого цвета с гладкой блестящей поверхностью (80 %). Наблюдаются сростки с породообразующими минералами. Меньшая часть зерен монацита (20 %) — непрозрачные, бурого цвета с матовой поверхностью. Для изотопных исследований использован прозрачный монацит лимонно-желтого цвета. U-Pb изотопный возраст монацита по изотопному отношению  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  равен 2065,1 млн лет (табл. 3). Полученная дата соответствует времени гранитизации гранат-биотитовых гнейсов, связанной с внедрением лейкократовых гранитов.

Реконструкция генезиса пород из высокометаморфизованных толщ — сложная проблема. Изученные гранат-биотитовые гнейсы драгунской толщи характеризуются высоким содержанием кремнезема и нетипичным для кислых пород высоким содержанием Cr и Ni. Циркон из гранат-биотитовых гнейсов представлен сильно деформированными кристаллами. Окатанные формы циркона отсутствуют. Эти данные позволяют сделать вывод, что гранат-биотитовые гнейсы являются, вероят-

но, бластомилонитами по более древним тоналитам и базитам.

**Выводы.** 1. Основные кристаллосланцы гранулитовой фации драгунской толщи претерпели регressiveный метаморфизм в палеопротерозое — 2,04—2,07 млрд лет тому назад в результате внедрения палеопротерозойских гранитов.

2. Гранат-биотитовые гнейсы драгунской толщи — это бластомилониты по архейским тоналитам. По минералогическим особенностям, уран-свинцовыми и торий-урановыми изотопными характеристиками циркон из гранат-биотитовых гнейсов аналогичен циркону из палеоархейских (3560 млн лет) тоналитовых гнейсов. Верхняя возрастная граница формирования гранат-биотитовых гнейсов определена временем их гранитизации и метаморфизма — 2065,1 млн лет тому назад.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Геологическая карта докембрийских образований Приднепровского и Приазовского районов Украинского щита / ПГО "Южукреология", Новомосковская ГРЭ. — 1 : 200000. — 1988.
2. Геологічна карта та карта корисних копалин кристалічного фундаменту. Центральноукраїнська серія / Держ. геол. служба України, М-во екології та природ. ресурсів України. — 1 : 200000. — 1998.
3. Глевасский Е.Б. Геологическая позиция и особенности структуры месторождений железистых кварцитов Западноприазовского железорудного района // Аспекты минерагении Украины : Сб. науч. тр. НАН и МЧС Украины. — Киев, 1998. — С. 125—143.
4. Гранулитовая фация Украинского щита. — Киев : Наук. думка, 1985. — 123 с.
5. Єсипчук К.Ю., Цуканов В.О. Гнейсо-мігматитовий комплекс Західного Приазов'я // Стратиграфія УССР. Т. I. Докембрій. — Київ : Наук. думка, 1972. — С. 155—172.
6. Коньков Г.Г., Пулуновский Р.М., Белевцева А.И., Фуртес В.В. Комплексная геологическая съемка м-ба 1 : 50000 на площади планшетов L-37-14-В, Г ; L-37-26-А ; L-37-26-В ; L-37-26-Г и L-37-27-В (Центрально-Приазовский р-н). — 1965.
7. Кореляційна хроностратиграфічна схема раннього докембрію Українського щита : Поясн. зап. / К.Ю. Єсипчук, О.Б. Бобров, Л.М. Степанюк та ін. — К. : УкрДГРІ, 2004. — 30 с.
8. Магматические горные породы : Классификация, номенклатура, петрография / Под ред. О.А. Богатикова, В.И. Гоньшаковой и др. — М. : Наука, 1983. — Т. 1. — 365 с.
9. Результаты работ по глубинному геологическому картированию м-ба 1 : 50000 территории планшетов L-37-13-В, Г и L-37-25-А, Б (Западное Приазовье) / Новополтав. ПГГК. — 1975—1979.

10. Хмарук Т.Г. Глиноземисті гнейси басейну ріки Токмак // Геол. журн. — 1965. — 25, № 2. — С. 23—35.
11. Щербак Н.П., Артеменко Г.В., Швайка И.А. и др. Палеоархейский возраст (3,56 млрд лет) тоналитовых гнейсов Приазовского мегаблока и проблемы алмазоносности восточной части Украинского щита // Минерал. журн. — 2011. — 33, № 4. — С. 67—72.
12. Krogh T.E. A low contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations // Geochim. et cosmochim. acta. — 1973. — 37. — P. 485—494.
13. Sun S.S., McDonough W.F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts : implications for mantle composition and processes // Magmatism in the Ocean Basins / A.D. Saunders, M.J. Norry. — 1989. — Р. 313—345. — (Geol. Soc. Spec. Publ. ; No 42).

Поступила 19.01.2012

*Г.В. Артеменко, И.А. Швайка,  
В.В. Демедюк, Т.І. Довбуш, О.Б. Висоцький*

**ВІК І ГЕНЕЗИС МЕТАМОРФІЧНИХ  
ПОРИД ДРАГУНСЬКОЇ ТОВЩІ В ЗАХІДНІЙ  
ЧАСТИНІ БІЛОЦЕРКІВСЬКОЇ СТРУКТУРИ  
(ПРИАЗОВСЬКИЙ МЕГАБЛОК)**

Основні кристалосланці гранулітової фазії драгунської товщі зазнали регресивного метаморфізму 2,04—2,07 млрд рр. тому внаслідок вкорінення палео-

протерозойських гранітів. Гранат-біотитові гнейси драгунської товщі є бластомілонітами по архейських тоналітах. За мінералогічними особливостями, уран-свинцевими і торій-урановими ізотопними характеристиками циркон з гранат-біотитових гнейсів аналогічний циркону з палеоархейських (3560 млн рр.) тоналітових гнейсів. Верхня вікова межа формування гранат-біотитових гнейсів визначається часом їх гранітізації та метаморфізму — 2065,1 млн рр. тому.

*G.V. Artemenko, I.A. Shvaika,  
V.V. Demedyuk, T.I. Dovbush, O.B. Vysotskiy*

**AGE AND GENESIS OF METAMORPHIC  
ROCKS DRAGOON THICKNES WESTERN  
PART BELOTSERKOVKA STRUCTURE  
(PRIAZOV MEGABLOCK)**

Geochronological studies of metamorphic rocks of Dragoon thickness in western part of the Belotserkovka structure on Priazov megablock was performed. Basic crystalline shists of Dragoon thickness underwent regressive metamorphism 2.04—2.07 Ga, as a result of the introduction of paleoproterozoic granites. The garnet-biotite gneisses of Dragoon thickness are blastomylonites for archean tonalites. From mineralogical features, U-Pb and Th/U isotopic characteristics, zircon from garnet-biotite gneisses of similar to zircon from paleoarhean (3560 Ma) tonalite gneiss. The upper age limit of formation of garnet-biotite gneisses, by the time of their metamorphism and granitization — 2065.1 Ma.

УДК 550.4.641 (477)

**С.Г. Кривдік, О.В. Дубина, А.І. Самчук, О.Г. Антоненко**

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

**ТИПОХІМІЗМ АПАТИТУ ІЗ БАГАТИХ ІЛЬМЕНІТОВИХ РУД  
КОРСУНЬ-НОВОМИРГОРОДСЬКОГО І КОРОСТЕНСЬКОГО  
АНОРТОЗИТ-РАПАКІВГРАНІТНИХ ПЛУТОНІВ (УКРАЇНА)**

Досліджено апатит із багатих ільменітових руд Корсунь-Новомиргородського (Носачівське родовище) і Коростенського (Пенизевицький рудопрояв) аноортозит-рапаківгранітних плутонів. Руди з них представлені норитами з високим (25–50 %) вмістом ільменіту і порівняно низьким (1–3 %) апатиту. При цьому апатит кристалізувався переважно на пізньомагматичному етапі (часто приурочений до інтерстицій між ільменітом, гіперстеном і плагіоклазом або ж до гранофірових ділянок у нориті). На відміну від більшості рудних габроїдів аноортозитових масивів України і світу досліджені рудні норити не містять первинного магнетиту, а ільменіт в них практично без гематитового міналу. Апатит з цих порід виявився аномальним за хондритнормованими спектрами рідкісноzemельних елементів. У них надзвичайно глибока (0,06–0,10) негативна Eu аномалія (в інших типових для аноортозитових масивів апатит-магнетит-ільменітових і суттєво ільменітових рудах ця аномалія становить 0,30–0,45). Такі глибокі Eu аномалії в апатитах автори пояснюють відновними умовами формування рудних ільменітових норитів. За таких умов у рудогенерувальному базитовому розплаві не кристалізувався магнетит, а Eu перебував переважно у двовалентному стані та екстрагувався кумулятивним плагіоклазом. Інтенсивне плагіоклазове фракціонування (в Носачівському родовищі наявні аноортозити) призвело до "дефіциту" Eu (глибокі негативні аномалії) у пізньому апатиті. Про відновні умови кристалізації цих рудних норитів,крім відзначених особливостей хімічного складу ільменіту та відсутності магнетиту, свідчить наявність графіту. Такі особливості хімізму апатиту та ільменіту можуть розглядатися як критерії діагностики та пошуків багатих ільменітових руд у базитах.

**Вступ.** Аноортозит-рапаківгранітні та аноортозит-чарнокітові плутони та масиви України і багатьох регіонів світу відомі наявністю родовищ апатит-магнетит-ільменітових або суттєво ільменітових руд. Особливо багатим на такі родовища виявився Коростенський плутон, тоді як у Корсунь-Новомиргородському плутоні та подібному до нього Південно-Кальчицькому масиві відкрито поки що по одному родовищу. Більшість цих родовищ характеризується магнетитвмісними рудами (інколи магнетит навіть переважає над ільменітом). Ці родовища досить добре вивчені попередніми дослідниками і авторами цієї статті [5–10]. Серед об'єктів виділяються суттєво ільменітові — родовище Носачівське (Кор-

сунь-Новомиргородський плутон) та два рудопрояви в межах Коростенського плутону — Пенизевичі та Граби-Меленівське [7–9]. Певною мірою вони подібні до відомого родовища Телнес у Норвегії [12], але відрізняються від нього повною відсутністю первинного магнетиту. Раніше нами було виконано детальний опис Носачівського родовища та його породоутворювальних мінералів, у тому числі ільменіту [5]. У цій статті ми розглянули особливості хімізму апатиту з Носачівського родовища та Пенизевичського рудопрояву. Позаяк апатит з цих об'єктів несподівано виявився незвично аномальним за хондритнормованими спектрами рідкісноzemельних елементів (REE), а саме глибокими негативними Eu аномаліями ( $\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0,06–0,10$ ), то це, на нашу думку, заслуговує на окрему коротку публікацію.

**Коротка характеристика апатитвмісних порід.** Породи і головні мінерали Носачівського родовища розглянуто нами раніше [5], а короткий опис рудопрояву Пенизевичі наведено в роботах [7–9]. У табл. 1 наведено результати хімічних аналізів порід, апатити з яких ми дослідили. Зразок рудного нориту з рудопрояву Пенизевичі люб'язно надав О.В. Митрохін, якому ми щиро вдячні.

Породи, апатит з яких досліджено, являють собою багаті на ільменіт норити. Вміст ільменіту в них становить 25–50 % (у деяких зразках масивних руд досягає 60–65 %), а вміст апатиту є досить низьким (1–3 %) порівняно з більш поширеними рудоносними апатит-магнетит-ільменітовими габроїдами з Коростенського plutону [6, 7] і подібного до нього Південно-Кальчицького масиву [4, 6]. При цьому апатит у шліфах виглядає як пізньомагматичний мінерал, на чому наголошено в наших попередніх публікаціях. Він виділяється у двох формах: 1) в інтерстиціях між зернами більш ранніх породоутворювальних кумулятивних мінералів (ільменіт, гіперстен, плагіоклаз) і в таких випадках є ксеноморфним щодо них; 2) приурочений до пізніших гранофірових або навіть суттєво кварцових ділянок у породі, де ідіоморфні кристали апатиту мають переважно короткопризматичний габітус з гранями біпіраміди (фото в роботі [5]). Ці спостереження та відомі експериментальні дані (Когарко и др., 1987) свідчать про недосиченість досліджуваних базитів (їхніх розплавів) фосфором і, як наслідок, пізньомагматичну кристалізацію апатиту. В насичених фосфором розплавах апатит кристалізується у вигляді ідіоморфних кристалів разом з іншими породоутворювальними мінералами або навіть дещо раніше за них.

На відміну від типових рудних габроїдів анортозит-рапаківігранітних plutонів, у досліджуваних рудних норитах повністю відсутній первинний магнетит. Як показують спостереження в шліфах і петрохімічні розрахунки, рудоносні породи мають у своєму складі модальний і нормативний кварц (табл. 1).

Серед габроїдів Носачівського родовища є також і різновиди з олівіном (олівінвмісні норити, норито-троктоліти, троктоліти), що містять більше апатиту (до 5 %). Проте взаємовідношення цих олівінових габроїдів з більш поширеними рудними ільменітовими норитами остаточно не з'ясовані.

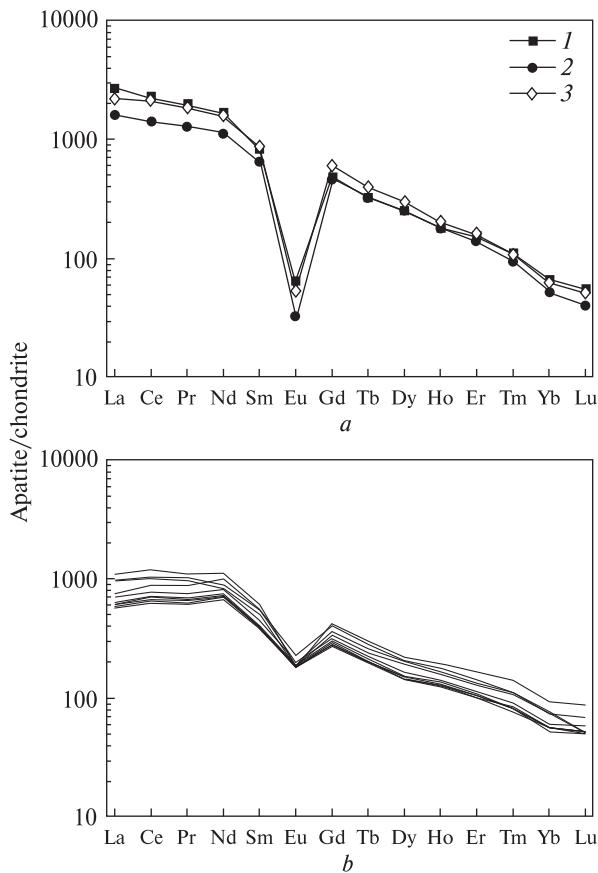
**Таблиця 1. Хімічний та нормативний склад багатих на ільменіт габроїдів**

**Table 1. The chemical and normative composition of ilmenite-rich gabbroids**

Порода	1	2	3
Номер зразка	1602/106,5	1703/145	68Д-7
SiO <sub>2</sub>	22,04	33,80	33,82
TiO <sub>2</sub>	26,08	18,40	16,71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,62	5,98	7,87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,24	8,66	0,75
FeO	28,78	18,37	23,24
MnO	0,33	0,23	0,24
MgO	3,28	2,16	7,21
CaO	3,60	6,54	3,50
Na <sub>2</sub> O	1,30	1,76	1,89
K <sub>2</sub> O	0,75	0,90	1,22
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,64	0,94	0,23
S <sub>зар</sub>	0,08	0,25	0,21
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,05	0,99	—
В. п. п.	0,32	0,68	2,99
<i>Сума</i>	100,11	99,66	100,27
Na + K/Al	0,31	0,65	0,56
Fe/(Fe + Mg)	0,85	0,87	0,65
<i>Нормативний склад</i>			
Il	49,7	35,7	32,7
Mt	4,7	5,8	1,1
Hem	—	4,8	—
Pr	—	0,5	0,5
Ap	1,5	2,2	0,6
Cor	1,7	—	—
Fo	3,7	—	7,0
Fa	3,8	—	6,2
En	2,9	—	7,1
Fs	2,8	—	5,7
Wo	—	2,4	—
Di	—	11,8	3,2
Hed	—	—	2,3
An	13,7	5,9	9,7
Alb	11,0	15,2	16,5
Or	4,5	5,4	7,4
Q	—	10,2	—

**П р и м і т к а.** Тут і у табл. 2: 1, 2 — рудні габро-норити Носачівського родовища; 3 — рудний норит Пенизевичівського рудопрояву. Символи мінералів: Alb — альбіт, An — анортит, Ap — апатит, Cor — корунд, Di — діопсид, En — енстатит, Fa — фаяліт, Fo — форстерит, Fs — феросиліт, Hed — геденбергіт, Hem — гематит, Il — ільменіт, Mt — магнетит, Or — ортоклаз, Pr — пірит, Q — кварц, Wo — воластоніт. Аналізи виконані в хімічній лабораторії ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, аналітик О.П. Красюк.

**Н о т е:** 1, 2 — ore gabbro-norite of Nosachiv deposit; 3 — ore norite of Penezevychi occurrence. Analyses are carried out in the chemical laboratory of M.P. Semenenko IGMOF NAS of Ukraine by O.P. Krasyuk.



Спектри розподілу REE в апатитах габроїдів: *a* — 1 — Пенизевицькийrudопрояв, 2, 3 — Носачівське родовище; *b* — Федорівське [10] і Стремигородське (дані авторів) родовища

REE distribution patterns in apatites from gabbroids: *a* — 1 — Penyevychi occurrence, 2, 3 — Nosachiv deposit; *b* — Fedorivka [10] and Stremygorod (author's data) deposits

Для Носачівського родовища (як і для інших анортозитових масивів) характерними є часто більш розширеними породами є анортозити, хоча взаємовідношення цих анортозитів з навколошніми анортозитами Смілянського масиву також не досліджені. Відзначимо, що серед анортозитів родовища є різновиди з основним (переважно) і середнім (андезиніти) plagioklazom. Останні описав В.С. Тарасенко [8]. Ще однією мінералогічною особливістю Носачівського родовища є наявність графіту в габроїдах. Він порівняно часто спостерігався в шліфах і аншліфах та під час мікрозондових досліджень. Графіт у габроїдах Корсунь-Новомиргородського plutону розглянутий у спеціальній роботі [3]. За усним повідомленням О.В. Митрохіна, графіт спостерігався також у породах, що оточують ільменітові норити Пенизевицькогоrudопрояву.

**Геохімічні особливості апатиту.** Результати мікрозондових досліджень апатиту Носачівського родовища з визначенням фтору, головних лантаноїдів, ітрію та стронцію коротко викладені раніше [5]. Відзначимо, що апатит Носачівського родовища належить до повністю насиченого фтором (до 3,6 % F) різновиду (F-апатит).

За допомогою методу *ICP MS* було проаналізовано два апатити з рудних норитів Носачівського родовища та апатит з подібних порід Пенизевицькогоrudопрояву (табл. 2). Хоча цих результатів, на перший погляд, видається замало, однак щодо їхньої аномальності сумнівів не виникає. Нами виконано порівняння одержаних результатів з параметрами апатитів з більш поширені ("типових") рудоносних габроїдів Коростенського plutону (Федорівське, Стремигородське, Давидківське родовища) і Південно-Кальчицького масиву (Володарське родовище) та деяких закордонних масивів (провінція Рогаланд, Норвегія).

Таблиця 2. Концентрація стронцію, ітрію та рідкісноземельних елементів в апатитах, ppm  
Table 2. Sr, Y and REE concentration in apatites, ppm

Порода	1	2	3
Номер зразка	1602/106,5	1703/145	68Д-7
Sr	321,48	324,75	271,84
Y	507,35	593,39	485,94
La	583,68	816,72	953,18
Ce	1350,64	2002,98	2148,25
Pr	175,87	252,32	270,45
Nd	801,34	1115,68	1179,35
Sm	147,27	200,26	193,55
Eu	2,79	4,60	5,59
Gd	139,72	184,21	145,10
Tb	18,95	23,18	18,83
Dy	95,29	114,15	97,69
Ho	15,44	17,32	15,71
Er	34,75	39,71	37,43
Tm	3,39	3,80	3,88
Yb	13,02	15,37	16,41
Lu	1,53	1,95	2,09
ΣREE	3383,67	4792,24	5087,52
Eu/Eu*	0,06	0,07	0,10
La/Yb	30,30	35,91	39,25

П р и м і т к а. Аналізи виконані за допомогою методу *ICP MS* (аналізатор *Element-2*) в ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України.

N o t e. Rocks — see in Table 1. Analyses carried out by *ICP MS* (analyzer *Element-2*) in M.P. Semenenko IGMF NAS of Ukraine.

У спектрах REE досліджуваних апатитів виявлено дуже глибокі (0,06–0,10) негативні Eu аномалії (рисунок), тоді як у "типових" рудних габроїдах вони становлять 0,30–0,45 [10]. Для порівняння наводимо спектри REE з апатитів найбільш вивченого Федорівського та Стремигородського апатит-титаномагнетит-ільменітових родовищ [10], подібних до спектрів REE з ільменітових родовищ провінції Рогаланд (Норвегія) [11, 12].

На даний час ми не маємо інформації щодо наявності подібних спектрів REE в апатитах з будь-яких інших габроїдів. Ці спектри дещо нагадують спектри REE з деяких диференційованих гранітів (коростенських, пержанських [1, 2]), проте відрізняються кругішим їх нахилом і, відповідно, співвідношенням легких і важких лантаноїдів. За співвідношенням останніх спектри REE з апатитів досліджуваних рудних норитів загалом подібні до таких з інших ("типових") габроїдів, суттєво відрізняючись за величиною Eu/Eu\* (рисунок). Зрештою, вони також подібні між собою за співвідношенням Sr, Y, LREE, HREE, що, звичайно, обумовлено подібністю апатитвмісних порід. Різкі відмінності за Eu/Eu\* ми пояснююмо дещо різними умовами кристалізації порід, апатити з яких проаналізовано. Ці апатити характеризуються дещо підвищеним вмістом Y (відносно Ce) та порівняно низьким — Sr (табл. 2), як це властиво для цього мінералу з рудних габроїдів Українського щита.

**Обговорення результатів та висновки.** На сьогодні не відомі аналогічні Носачівському родовищу ільменітових руд. Найбільш подібними до нього є рудопрояви Пенизевичі та Граби-Меленівське (апатиту з останнього ми, на жаль, не маємо). Існує певна подібність між родовищами Носачівське і Телнес (Норвегія). Проте останнє відрізняється від Носачівського перш за все хімічним складом ільменіту (значно вищий вміст гематитового міналу, MgO і Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) та незначною кількістю магнетиту. Ільменіт з Носачівського родовища характеризується відсутністю або дуже низьким вмістом (розрахункового) гематитового міналу [5]. Крім того, в рудах Носачівського родовища значно вища залишистість піроксенів [4, 5]. Форма виділення ільменіту, його співвідношення з іншими породоутворювальними мінералами та дещо підвищений вміст MgO (до 2,0 %) і Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,23 %) пояснюються ранньою кумуляцією його кристалів, тоді як апа-

тит належить до пізньомагматичних утворень. Значний обсяг анортозитів у цьому родовищі може свідчити про інтенсивне плагіоклазове фракціонування.

Відсутність магнетиту в породах і відсутність гематитового міналу або дуже низький його нормативний (розрахунковий) вміст в ільменіті, а також наявність графіту свідчать, безперечно, про низьку фугітивність кисню в процесі формування досліджених рудних ільменітових норитів. За таких відновних умов Eu міг перебувати переважно у двовалентному стані. Інтенсивне плагіоклазове фракціонування з екстракцією Eu<sup>2+</sup> призвело до деплетації цим елементом на пізньомагматичному етапі формування родовища. На цей час припадає кристалізація апатиту, який, звичайно, успадкував деплетований европіем спектр REE.

Очевидно, утворення багатих ільменітових і безмагнетитових руд носачівського типу є досить рідкісним випадком у природі. Разом з вже відомими особливостями хімічного складу ільменіту виявлені аномальні спектри REE в апатиті з руд Носачівського родовища та подібного до нього Пенизевичського рудопрояву можуть бути розглянуті як критерії діагностики та пошуків багатих ільменітових руд у базитах.

## ЛІТЕРАТУРА

- Есипчук К.Е. Петролого-геохимические основы формационного анализа гранитоидов докембрия. — Київ : Наук. думка, 1988. — 231 с.
- Есипчук К.Е., Орса В.И., Щербаков И.Б. и др. Гранитоиды Українського щита : петрохимия, геохимия, рудоносность. — Київ : Наук. думка, 1993. — 263 с.
- Квасниця В.Н., Крочук В.М., Мельников В.С., Яценко В.Г. Кристалломорфология графита из магматических пород Українського щита // Минерал. журн. — 1988. — № 5. — С. 68—76.
- Кривдік С.Г., Гуравський Т.В., Дубина О.В. Хімізм піроксенів з рудоносних (апатит, ільменіт) основних та ультраосновних порід Українського щита // Геол. журн. — 2009. — № 3. — С. 51—59.
- Кривдік С.Г., Гуравський Т.В., Дубина О.В. та ін. Особливості речовинного складу Носачівського апатит-ільменітового родовища (Корсунь-Новомиргородський pluton, Український щит) // Мінерал. журн. — 2009. — № 3. — С. 55—78.
- Кривдік С.Г., Дубина О.В., Гуравський Т.В. Деякі мінералогічні та петрологічні особливості рудоносних габроїдів (фосфор, титан) анортозит-рапаківігранітних plutonів Українського щита // Там же. — 2008. — № 4. — С. 41—57.
- Митрохіна Т.В. Геологічна будова, речовинний склад та умови формування титаноносних габроїдних ін-

- трузій Волинського мегаблоку Українського щита : Автореф. дис. ... канд. геол. наук. — К., 2009. — 19 с.
8. Тарасенко В.С. Богатые титановые руды в габбро-анортозитовых массивах Украинского щита // Изв. АН СССР. Сер. геол. — 1990. — № 8. — С. 35—44.
9. Тарасенко В.С. Минерально-сырьевая база титановых руд Украины // Геол. журн. — 1992. — № 5. — С. 92—103.
10. Шумлянський Л.В. Варіації хімічного складу силікатних мінералів та апатиту Федорівського апатит-ильменітового родовища (Коростенський pluton) // Мінерал. журн. — 2007. — 29, № 1. — С. 5—22.
11. The Rogaland intrusive massifs — an excursion guide // Norg. geol. unders. rep. — 2001. — 029. — 139 p.
12. Charlier B. Petrogenesis of magmatic iron-titanium deposits associated with Proterozoic massif-type anorthosites. — Univ. de Liege, 2007. — 165 p.

Надійшла 16.06.2011

С.Г. Кривдик, А.В. Дубина,  
А.І. Самчук, А.Г. Антоненко

ТИПОХИМИЗМ АПАТИТА ИЗ БОГАТЫХ  
ИЛЬМЕНИТОВЫХ РУД КОРСУНЬ-  
НОВОМИРГОРОДСКОГО И КОРОСТЕНСКОГО  
АНОРТОЗИТ-РАПАКИВИГРАНИТНЫХ  
ПЛУТОНОВ (УКРАИНА)

Исследован апатит из богатых ильменитовых руд Корсунь-Новомиргородского (Носачевское месторождение) и Коростенского (Пенизевичское рудопроявление) анонтозит-рапакивигранитных plutонов. Руды из них представлены норитами с высоким (25—50 %) содержанием ильменита и сравнительно низким (1—3 %) апатита. При этом апатит кристаллизовался преимущественно на позднемагматическом этапе (часто приурочен к интерстиям между ильменитом, гиперстеном и плагиоклазом или же к гранофировым участкам в норите). В отличие от большинства рудных габроидов анонтозитовых массивов Украины и мира, исследуемые рудные нориты не содержат первичный магнетит, а ильменит в них практически без гематитового минала. Апатит из этих пород характеризуется аномальными хондритномиризованными спектрами редкоземельных элементов. В них чрезвычайно глубокая (0,06—0,10) отрицательная Еу аномалия, в других типичных для анонтозитовых массивов апатит-магнетит-ильменитовых и существенно ильменитовых рудах эта аномалия составляет 0,30—0,45. Такие глубокие Еу аномалии в апатитах авторы объясняют восстановительными условиями формирования рудных ильменитовых норитов. В таких условиях вrudогенерирующем базитовом расплаве не кристаллизо-

вался магнетит, а Еу находился преимущественно в двухвалентном состоянии и экстрагировался кумулятивным плагиоклазом. Интенсивное плагиоклазовое фракционирование (в Носачевском месторождении имеются анонтозиты) привело к "дефициту" Еу (глубокие отрицательные аномалии) в позднем апатите. О восстановительных условиях кристаллизации этих рудных норитов, кроме отмеченных особенностей химического состава ильменита и отсутствия магнетита, свидетельствует наличие графита. Такие особенности химизма апатита и ильменита могут рассматриваться в качестве критерии диагностики и поисков богатых ильменитовых руд в базитах.

S.G. Kryvdik, O.V. Dubyna,  
A.I. Samchuk, O.G. Antonenko

CHEMISTRY OF APATITE FROM  
ILMENITE-RICH ORES IN KORSUN-  
NOVOMYRGOROD AND KOROSTEN  
ANORTHOSITE-RAPAKIVIGRANITE  
PLUTONS (UKRAINE)

Apatites from the ilmenite-rich ores in Korsun-Novomyrgorod (Nosachiv deposit) and Korosten (Penezhevychi occurrence) anorthosite-rapakivigranite plutons are investigated. The ores from mentioned deposit and occurrence are presented by norites with high ilmenite content (25—50 %) and comparatively low apatite content (1—3 %). At that apatite crystallized predominantly in post magmatic stage (frequently it is in the interstitial space between ilmenite, hypersthene and plagioclase or else in granophytic parts of norite). In contrast to most of ore gabbroids from the Ukrainian and world's anorthosite massifs the examined ore norites have no primary magnetite while ilmenites from these rocks are practically without hematite minale. Apatite from these rocks is anomalous by the hondrite-normalized REE patterns. The extremely deep (0.06—0.10) negative Eu anomalies are characteristic for them (however these anomalies are about 0.30—0.45 in another typical apatite-magnetite-ilmenite and substantially ilmenite ores for anorthosite massifs). In our opinion these deep negative Eu anomalies at REE distribution patterns can be explained by reduction conditions of ore norites formation. In these conditions magnetite did not crystallized in initial basic melt and Eu had mainly the divalent state and has entered to the cumulus plagioclase. The "deficiency" of Eu (deep negative Eu anomalies) in late apatites had been caused by the intensive feldspar fractionation (there are anorthosites in the Nosachiv deposit). The graphite presence in these rocks in addition to mentioned peculiarities of ilmenite chemistry and magnetite absence are also evidence to reduce conditions of crystallization of these ore norites. These peculiarities of apatite and ilmenite chemistry can be considered as the diagnostic criteria and prospect of rich ilmenite ores in basic rocks.

**ІСТОРІЯ НАУКИ**  
До 150-річчя від дня  
народження В.І. Вернадського

**THE HISTORY OF SCIENCE**  
On the 150th Anniversary  
of V.I. Vernadsky Birth

МИНЕРАЛОГІЧНИЙ ЖУРНАЛ  
MINERALOGICAL JOURNAL  
(UKRAINE)

УДК 549.646.1 : 548.32 : 535.34

**А.Н. Платонов<sup>1</sup>, И.И. Куприянова<sup>2</sup>, М.Н. Таран<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семененко НАН Украины  
03680, м. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34  
E-mail: platonov@i.com.ua

<sup>2</sup> Всероссийский институт минерального сырья МПР РФ (ВИМС) им. Н.М. Федоровского  
119017, г. Москва, Россия, Старомонетный пер., 31

**ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩІ БЕРИЛЛЫ: ІЗОМОРФНІ СЕРІЇ,  
КРИСТАЛЛОХІМІЯ ІОНІВ ЖЕЛЕЗА, ОПТИЧЕСКІ СПЕКТРИ  
ПОГЛОЩЕННЯ І ІХ ТИПОМОРФНОЕ ЗНАЧЕННЯ**

В статье, посвященной 150-летнему юбилею первого президента Украинской академии наук, выдающегося геохимика и минералога В.И. Вернадского, обсуждаются механизмы изо- и гетеровалентных изоморфных замещений в тетра- и октаэдрических позициях кристаллической структуры берилла и основанное на различных схемах изоморфизма выделение его "кристаллохимических" типов — "тетраэдрических" *t*-бериллов, "октаэдрических" *o*-бериллов и бериллов смешанных типов — *io*- и *ot*- . Оптические спектры поглощения ионов Fe<sup>2+</sup> в разных структурных позициях (<sup>IV</sup>Fe<sup>2+</sup> и <sup>VI</sup>Fe<sup>2+</sup>), являющихся в бес- или низкощелочных железосодержащих бериллах из гидротермальных месторождений одной из основных изоморфных примесей, существенно различаются по поляризационным свойствам и энергии полос поглощения. Это обстоятельство позволило авторам использовать оптические спектры для качественной оценки относительного содержания ионов Fe<sup>2+</sup> в разных структурных позициях, а используя отношение интенсивности соответствующих полос поглощения  $I_{810 \text{ nm } (\sigma)} / I_{840 \text{ nm } (\pi)}$ , выделить среди изученных образцов бериллов из различных типов гидротермальных месторождений (главным образом — минеральных типов грейзенов и метасоматитов) определенные типы. Установлено, что последние четко отражают специфику физико-химических условий образования бериллосодержащих минеральных ассоциаций. Анализ оптических спектров зональных кристаллов берилла подтверждает контролирующее влияние температуры кристаллизации на вхождение ионов Fe<sup>2+</sup> в те или иные позиции берилловой структуры.

"... все бериллы представляют один определенный изоморфный ряд; поэтому является удобным обозначать члены этого ряда особыми названиями"

*В.И. Вернадский, 1908, с. 81*

**История вопроса.** Кольцевой силикат берилл, Be<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>, (а точнее — его многочисленные цветовые ювелирные разновидности) известен человеку под разными названиями с начала медного века, т. е. около 6000 лет [5]. Напомним, что в числе известных самоцветов, сыгравших заметную роль в развитии материальной и духовной культуры человечества, наряду с наиболее ценной хромсодержащей раз-

новидностью берилла — изумрудом, большой популярностью во все времена пользовались его прозрачные железосодержащие разности — золотистый гелиодор, нежно-зеленый берилл и благородный зеленовато-голубой или голубой (до небесно-синего) аквамарин. Конечно, такие определения как "хромокрашеные" или "железосодержащие" бериллы появились многие века спустя, где-то на рубеже XVIII и XIX вв., с наступлением химико-аналитического этапа в развитии минералогии и геммологии. Уже к середине XIX в. была

© А.Н. ПЛАТОНОВ, И.И. КУПРИЯНОВА,  
М.Н. ТАРАН, 2012

*ISSN 0204-3548. Мінерал. журн. 2012. 34, № 1*

установлена химическая формула берилла как силиката бериллия и алюминия, сохранившаяся практически в неизменном виде до наших дней.

По мере накопления аналитических данных о составе природного берилла и его окрашенных разновидностей стало очевидным, что его каноническая формула отражает сугубо теоретический состав берилла как минерального вида, но не охватывает существующие в природе вариации его химизма. Речь идет, прежде всего, о практически постоянном присутствии в бериллах воды, щелочных элементов (Li, Na, K, Cs, Rb), нередко в значительных количествах (см. ниже), а также Fe, Mg, Sc, Cr, V, Mn, Ti. Это обстоятельство побудило В.И. Вернадского [6] как одного из основателей учения об изоморфизме в минералах сделать вполне конкретный вывод, вынесенный нами в эпиграф данной статьи. Заметим, что этот в дальнейшем неоднократно подтверждавшийся вывод был сделан в "дорентгеновскую" эпоху изучения минералов и основывался только на результатах ограниченного числа полных химических анализов бериллов.

После расшифровки в 1926 г. У.Л. Брэггом и Дж. Уэстом [21] кристаллической структуры берилла понимание и обсуждение механизмов изоморфных замещений в нем базировалось уже на строгой кристаллохимической основе. Имевшая место в последующие годы активная дискуссия относительно структурных позиций изоморфных примесей в бериллах касалась главным образом атомов лития и цезия в щелочных разностях этого минерала (см., например, [4, 26]). Напомним кратко, что основу структуры берилла составляют шестерные кольца  $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , расположенные одно над другим в плоскости (0001) и повернутые относительно друг друга на  $25^\circ$  вокруг шестерной оси. Кольца скрепляются вместе по горизонтали и вертикали имеющими общее ребро Be-тетраэдрами и Al-октаэдрами, расположеными вне колец таким образом, что в структуре создаются крупные вертикальные каналы с переменным сечением по высоте. В двух разнившихся по размеру структурных позициях силикатных колец располагаются молекулы воды и крупные щелочные катионы  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$  (позиция 2a) и более мелкие ионы  $\text{Na}^+$  (позиция 2b).

**Изоморфные серии бериллов.** В 1967 г. В.В. Бакакин, Г.М. Рылов и Н.В. Белов [2]

предложили для бериллов общую структурную формулу  $O_2T_3T'_6X_{18}R_n$ , где  $O$  — октаэдрические позиции, занятые ионами  $\text{Al}^{3+}$  и частично замещающими алюминий изоморфными примесями  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ;  $T$  — тетраэдрические позиции Be и замещающего его Li;  $T'$  — тетраэдрические позиции Si;  $X$  — кислород;  $R$  — крупные щелочные катионы Cs, Rb, K и Na, а также молекулы воды и некоторых газов в канальных позициях ( $0 < n < 2$ ). Компенсация дефицита заряда при замещении Al двухвалентными ионами ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}$ ) или замещении Be одновалентными ионами лития осуществляется благодаря входению однозарядных катионов щелочей в каналы берилловой структуры: 1)  $\text{Al}^{3+} \leftarrow (\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}) + (R^+, \text{H}_2\text{O})$  и 2)  $\text{Be}^{2+} \leftarrow \text{Li}^+ + (R^+, \text{H}_2\text{O})$ . В соответствии с преобладающей в том или ином образце берилла схемой изоморфных замещений авторы работы [1] выделили три типа бериллов: 1) *n*-бериллы состава  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , содержащие, однако, нейтральные молекулы воды в структурных каналах; 2) *o*-бериллы, у которых часть Al в октаэдрических позициях замещена ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mg}$  с компенсацией заряда катионами щелочей и 3) *t*-бериллы (литиево-натриевые, цезиево-литиевые), в которых замещение Be в тетраэдрических позициях ионами лития компенсируется канальными ионами Cs, Rb, K и Na. Существуют, разумеется, и переходные разности — *nt*-, *ot*-, *to*-бериллы и др.

В развитие рассмотренной выше номенклатуры бериллов итальянские исследователи [19] на основании анализа многочисленных, в том числе оригинальных данных о составе природных бериллов, заключили, что природный берилл может рассматриваться как твердый раствор трех конечных членов, формирующих соответствующие изоморфные серии:

(1)  $\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot z\text{H}_2\text{O}$  ("нормальный" берилл);

(2)  $R_f\text{AlMe}^{2+}\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot z\text{H}_2\text{O}$  ("октаэдрический" берилл), бериллы этого типа с относительно высоким содержанием двухвалентных изоморфных примесей  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mg}$ , замещающих алюминий в октаэдрических позициях, известны также как "фемаг-бериллы" [35];

(3)  $R_f\text{Al}_2\text{Be}_2\text{LiSi}_6\text{O}_{18} \cdot z\text{H}_2\text{O}$  ("тетраэдрический" берилл), где  $R_f$  — щелочные катионы Cs, Rb, K и Na в канальных позициях.

По мнению упомянутых авторов, обобщенная формула для берилла может иметь следу-

ючий вид —  $(R_f)_{x+y}Al_{2-x}Me^{2+}_xBe_{3-y}Li_ySi_6O_{18-z}H_2O$ , где сумма  $x + y$  имеет значение между 0 и 1, а  $z$  — между 0 и  $2-x-y$ . Эти ограничения обусловлены главным образом максимальным числом канальных позиций, могущих содержать щелочные ионы-компенсаторы.

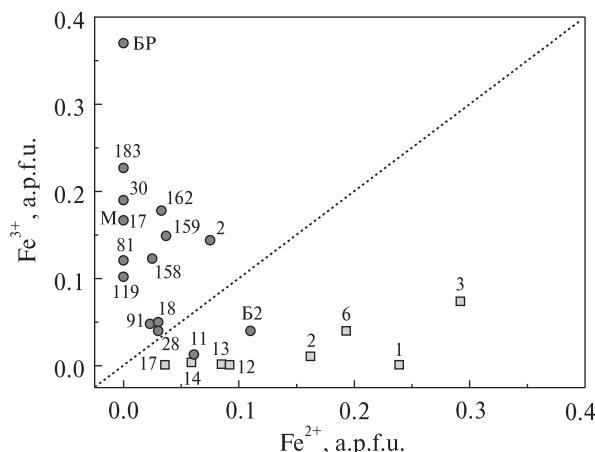
Изоморфные замещения в структуре бериллов, определяющие отнесение конкретных образцов минерала к тому или иному типу (изоморфной серии), оказывают заметное влияние на параметры их элементарной ячейки [1, 19, 22]. Двухвалентные ионы ( $Fe^{2+}$  и  $Mg$ ) увеличивают длину связи катион — кислород в октаэдре, связанном своим коротким ребром с  $Be$ -тетраэдром, который уплощается в направлении оси  $c$ , вследствие чего увеличивается значение параметра ячейки  $a$ . Увеличение же расстояния катион — кислород при замещении  $Be \leftarrow Li$  в тетраэдрической позиции проявляется в увеличении параметра  $c$  элементарной ячейки.

Сделанные в текущем десятилетии находки бериллов необычного состава позволяютнести определенные корректизы в приведенную выше номенклатуру группы берилла. В частности, обнаружение железистого аналога берилла — стоппаниита ( $Fe, Al, Mg$ )<sub>4</sub> $\times$  × ( $Be_6Si_{12}O_{36}$ ) $(H_2O)_2(Na \dots)$  [23], содержащего 19,3 вес. %  $Fe_2O_3$ , (т. е. 1,35 а. ф. е.  $Fe^{3+}$  при расчете на 18 атомов кислорода) и имеющего идеализированную формулу  $Be_3Fe^{3+}Si_6O_{18}$ , дает основание для выделения среди  $o$ -бериллов двух подгрупп: 1) с идеализированной формулой  $Be_3M^{3+}_2Si_6O_{18}$ , где  $M^{3+}$  — это  $Al$  (собственно берилл) либо  $Sc$  (баццит), либо  $Fe^{3+}$  (стоппаниит). При этом авторы работы [23] отмечают, что имеющиеся к настоящему времени многочисленные анализы природных бериллов не подтверждают смесимость всех трех указанных выше конечных членов, но доказывают наличие бинарных твердых растворов по линиям  $Al — Fe^{3+}$  и  $Sc — Fe^{3+}$ ; 2)  $o$ -бериллы с преимущественным замещением в октаэдрических позициях и компенсационным вхождением щелочных ионов  $R_f$  в канальные позиции, имеющие обобщенную формулу  $R_fBe_3M^{3+}M^{2+}Si_6O_{18}$  [32].

Один из конечных членов  $t$ -бериллов состава  $R_fBe_2LiM^{3+}_2Si_6O_{18}$  представлен недавно открытым в редкometалльных пегматитах Мадагаскара новым минеральным видом пеццоттаитом —  $Cs(Be_2Li)Al_2Si_6O_{18}$ , содержащим 15,83 вес. %  $Cs_2O$  и 2,13 —  $Li_2O$  [29].

**Изоморфизм ионов  $Fe^{2+}$  в бериллах.** Поскольку главным объектом настоящей статьи являются все же железосодержащие бериллы, остановимся более подробно на роли изоморфной примеси  $Fe^{2+}$  в образовании рассмотренных выше типов природных бериллов. По мнению авторов работы [19], двухвалентные ионы железа наряду с ионами магния являются наиболее важными (?) изоморфными примесями в природных бериллах, занимая октаэдрические  $Al$ -позиции в структуре последних. Все остальные примесные ионы —  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  и др. присутствуют в незначительном количестве и поэтому относятся к числу второстепенных. Действительно, некоторые изученные разными авторами образцы природных бериллов, главным образом синие (темно-синие) разновидности, содержат относительно высокую концентрацию примеси закисного железа. Например, наибольшее для бериллов, по заключению авторов работы [38], содержание  $FeO$  (5,92 вес. %) установлено в темно-синем берилле из района Юкона в Канаде. Этот же берилл содержит повышенное количество  $MgO$  (до 3,43 вес. %) и  $Na_2O$  (до 2,66 вес. %), т. е. является классическим примером  $o$ -берилла типа (2) [19] ("фемаг-берилл"). В работе [19] также приводится анализ темно-синего берилла из Тосканы, Италия, сумма катионов  $Fe^{2+}$  и  $Mg$  в кристаллохимической формуле которого составляет 0,620 а. ф. е. С другой стороны, судя по имеющимся в литературе данным, немало густосиних бериллов содержат существенное количество окисного железа при незначительном содержании или даже полном отсутствии  $FeO$  — 5,20 вес. %  $Fe_2O_3$  [1], 2,82 —  $Fe_2O_3$  [17], синие бацциты из Швейцарии [18], Италии и Норвегии [24] содержат 0,43, 0,50 и 0,40  $Fe^{3+}$  а. ф. е. соответственно.

Анализируя доступные нам литературные данные по химическому составу синих природных бериллов, мы пришли к заключению, что выводы о преобладании в них той или иной валентной формы железа, а, соответственно, и противоречивость заключений о связи синей окраски бериллов с ионами железа какой-то определенной валентности в значительной мере связана с особенностями и спецификой аналитических методик определения валентных форм железа в минералах. На рис. 1 приведены взятые из литературных источников данные о содержании разно-



*Рис. 1.* Содержание разновалентных ионов железа в природных синих (голубых) бериллах по результатам химических анализов, выполненных классическим "мокрым" методом (кружки) и электронно-зондовым методом (квадраты). Использованы результаты химических анализов бериллов из работ [1, 7, 12, 13, 15, 19].  
*Fig. 1.* The contents of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions in natural blue beryls on data of chemical analyses carried out by classical "wet" method (circles) and by microprobe method (squares). The data were used from [1, 7, 12, 13, 15, 19]

валентных форм железа, полученные с помощью классического "мокрого" метода и электронно-зондового микроанализа. Как видно из приведенного графика, резкое преобладание ионов  $\text{Fe}^{2+}$  над  $\text{Fe}^{3+}$  в бериллах фиксируется в образцах, проанализированных с использованием микрозондового метода, а практически полное доминирование  $\text{Fe}^{3+}$  над  $\text{Fe}^{2+}$  установлено в бериллах, состав которых анализировали методами "мокрой химии". Сравнивая представительные подборки результатов химических анализов природных синих бериллов, выполненных с использованием первого [7] и второго [19] из упомянутых выше методов, мы приходим к диаметрально противоположным выводам о преобладании окисного или закисного железа в синих разностях берилла и, соответственно, разным заключениям о главных и второстепенных изоморфных примесях в бериллах, а также о генетических особенностях этой цветовой разновидности берилла.

В свете изложенного выше роль ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в качестве "главной" изоморфной примеси в октаэдрических позициях структуры берилла представляется нам несколько преувеличенной. Вполне ожидаемое, в высшей степени типичное для таких ионных соединений как силикаты изовалентное замещение  $\text{Al}^{3+} \leftarrow$

$\leftarrow \text{Fe}^{3+}$  должно, очевидно, доминировать при вхождении примесных ионов железа в октаэдрические позиции структуры бериллов. Подтверждением этому служит существование в природе изоморфного ряда  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  (берилл) —  $\text{Be}_3\text{Fe}^{3+}\text{Si}_6\text{O}_{18}$  (стоппаниит), а трехвалентное состояние железа так же надежно установлено во многих высокожелезистых образцах берилла из различных месторождений (см., например, [25]). Кроме того, поскольку гетеровалентный изоморфизм  $\text{Al}^{3+} \leftarrow \text{Fe}^{2+}$  в установленных для природных бериллов качественных пределах невозможен без параллельного вхождения в структурные каналы одновалентных щелочных ионов-компенсаторов, не вполне ясным представляется сочетание таких параметров бериллообразующих растворов, как повышенная концентрация оснований ( $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mg}$ ) и высокая активность щелочей, способствующая, как известно, окислению ионов железа.

Как бы там ни было, гетеровалентный изоморфизм  $\text{Al}^{3+} \leftarrow \text{Fe}^{2+}$  в природных бериллах, несомненно, имеет место, что неоднократно было подтверждено двумя независимыми спектроскопическими методами — мёссбауэровской и оптической спектроскопией (см., например, [34, 14, 37]). Более того, распределение ионов  $\text{Fe}^{2+}$  по разным структурным позициям берилловой структуры, что также установлено с помощью спектроскопических исследований, позволяет использовать эти ионы в качестве "спектроскопических индикаторов" рассмотренных выше кристаллохимических типов бериллов. Это относится, прежде всего, к оптическим спектрам поглощения, конфигурация которых — комбинация (набор) и относительная интенсивность различных полос поглощения — содержит информацию о наличии в структуре конкретного образца тех или иных структурно неэквивалентных спектроскопически активных  $\text{Fe}^{2+}$ -центров. Здесь следует напомнить, что электронные свойства ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , а именно — разрешенный по спину характер оптических электронных переходов  $^5T_{2g} \rightarrow ^5E_g$  в ионах  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдрической координации и переходов  $^5E \rightarrow ^5T_2$  (усиленных дополнительно за счет снятия запрета по четности) в тех же ионах в тетраэдрическом окружении определяет появление полос поглощения ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в оптических спектрах кристаллов даже при незначительном их содержании.

**Оптические спектры поглощения ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в бериллах, их генетическая информативность.** В табл. 1 приведены результаты выполненной разными авторами в разное время интерпретации полос поглощения в оптических спектрах железосодержащих бериллов. Несмотря на, казалось бы, широкий разброс мнений о природе наблюдаемых в спектрах железосодержащих бериллов полос поглощения, большинство исследователей придерживается следующего отнесения полос, обусловленных присутствием в структуре ионов  $\text{Fe}^{2+}$ : 1)  $\sigma$ -поляризованная ( $E \perp c$ ) полоса  $\sim 12350 \text{ см}^{-1}$  ( $\sim 810 \text{ нм}$ ) связана с ионами  $\text{Fe}^{2+}$ , замещающими ионы  $\text{Be}$  в  $T$ -тетраэдрах; 2)  $\pi$ -поляризованный ( $E \parallel c$ ) дублет полос  $\sim 11900 \text{ см}^{-1}$  ( $\sim 840 \text{ нм}$ ) и  $\sim 10300 \text{ см}^{-1}$  ( $\sim 970 \text{ нм}$ ), связанных с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  на месте ионов  $\text{Al}$  в октаэдрах.

Вполне очевидно, что, сопоставляя интенсивность полос поглощения этих двух структурно неэквивалентных центров  $\text{Fe}^{2+}$  в опти-

ческих спектрах бериллов, можно качественно оценить характер распределения ионов  $\text{Fe}^{2+}$  по  $T'$ - и  $O$ -позициям в конкретном образце этого минерала. То есть по существу оценить принадлежность изученного образца к определенному типу — к  $o$ - или  $t$ -бериллу, или к промежуточным  $ot$ - и  $to$ -разностям. Подобный подход с использованием ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в качестве кристаллохимического индикатора типов бериллов представляется нам вполне правомерным, поскольку отражает, как будет показано ниже, специфику условий образования бериллов различных рассматриваемых типов. Отметим, что оценка типа бериллов по относительному содержанию ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mg}$  в  $T'$ - и  $O$ -позициях с использованием традиционных химических методов анализа выполнена для бериллов гидротермальных месторождений [12], которые, в отличие от бериллов из пегматитов, в большинстве своем принадлежат к  $t$ -бериллам. Необходимо, тем

**Таблица 1. Присыпывание широких полос поглощения в оптических спектрах бериллов по данным разных авторов**  
**Table 1. The nature of broad absorption bands in optical spectra of beryls by the data of different authors**

Номер п/п	Литературный источник	Энергия полос поглощения, $\text{см}^{-1}$					
		Полосы кристаллического поля		Полосы переноса заряда			
		12350	11900—10300	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$		$\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$	
		$E \perp c$	$E \parallel c$	$E \parallel c$	$E \parallel c$	$E \parallel c$	$E \parallel c$
1	Wood & Nassau, 1968	$\text{Fe}^{2+}_{(\text{Al})}$	$\text{Fe}^{2+}_{(\text{кан})}$	$16100, \text{Fe}^{2+}_{(\text{кан})}$		$\text{Fe}^{3+}_{(\text{Al})}$	
2	Самойлович и др., 1971	$\text{Fe}^{2+}_{(\text{Be})}$	$\text{Fe}^{2+}_{(\text{Al})}$	$16100, \text{Fe}^{3+}_{(\text{Be})} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(\text{Al})}$		$\text{Fe}^{3+}_{(\text{Be})}$	
3	Price et al., 1976	$\text{Fe}^{2+}_{(\text{тетр})}$	$\text{Fe}^{2+}_{(\text{Al})}$	H. o.		$\text{Fe}^{3+}_{(\text{тетр})}?$	
4	Parkin et al., 1977	H. o.	H. o.	$16100, \text{Fe}^{2+}_{(\text{Al})} \rightarrow \text{Fe}^{3+}_{(\text{Al})}$		H. o.	
5	Goldman et al., 1978	$\text{Fe}^{2+}_{(\text{кан})}$	$\text{Fe}^{2+}_{(\text{Al})}$	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}_{(\text{кан})}$		$\text{Fe}^{3+}_{(\text{кан})}$	
6	Платонов и др., 1979	$\text{Fe}^{2+}_{(i4)}$	$\text{Fe}^{2+}_{(\text{Al})}$	$\text{Fe}^{2+}_{(i6)} \rightarrow \text{Fe}^{3+}_{(\text{Al})}$		$\text{Fe}^{3+}_{(\text{Al})}$	
7	Blak et al., 1982	Предполагается присутствие $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ в двух позициях структурных каналов берилла					
8	Бахтин, 1985	$\text{Fe}^{2+}_{(\text{Al})}$   $\text{Fe}^{2+}_{(\text{кан})}$		$15400, \text{Fe}^{2+}_{(\text{Al})} \rightarrow \text{Fe}^{3+}_{(\text{Al})}$	$\text{O}^2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{O}$ -центр		
9	Минеева, Бершов, 1990	Нейтральные или слабо положительно заряженные комплексы $\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Fe}^{3+}$ в структурных каналах берилла					
10	Mathew et al., 2000	$\text{Fe}^{2+}_{(\text{кан})}$   $\text{Fe}^{2+}_{(\text{Al})}$		$\text{Fe}^{2+}_{(\text{Al})} + \text{Fe}^{2+}_{(i6)} \rightarrow \text{Fe}^{3+}_{(\text{Al})}$	$\text{Fe}^{3+}_{(\text{кан})} + \text{CO}^{3-}$ -центр		
11	Taran, Rossman, 2001	$\text{Fe}^{2+}_{(\text{Be})}$   $\text{Fe}^{2+}_{(\text{Al})}$		$\text{Fe}^{2+}_{(i6)} \rightarrow \text{Fe}^{3+}_{(\text{Al})}$		H. o.	
12	Spinolo et al., 2007	$dd$ -переходы в ионах $\text{Fe}^{2+}_{(\text{Al})}$ и $\text{Fe}^{3+}_{(\text{Al})}$					

П р и м е ч а н и е. \* — ион железа в позиции замещаемого атома — в  $\text{Al}$ -октаэдре, в  $\text{Be}$ -тетраэдре в интерстициальной позиции или в структурных каналах (кан); Н. о. — природа полосы не обсуждалась.

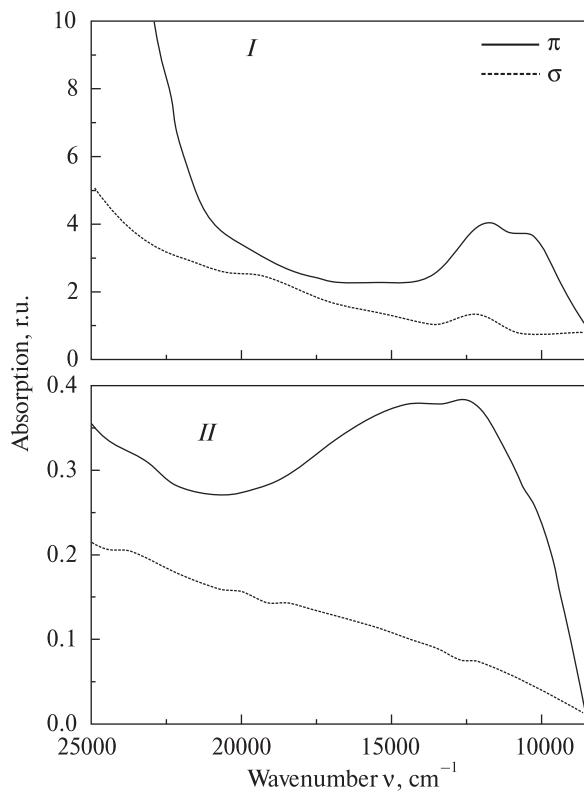


Рис. 2. Поляризованные оптические спектры поглощения бериллов, в кристаллической структуре которых ионы  $\text{Fe}^{2+}$  располагаются в основном в октаэдрических позициях (*o*-бериллы): I — желтый берилл из метасоматитов хр. Даван, Восточная Сибирь, II — синий берилл из апокарбонатных грейзенов хр. Саргардон, Узбекистан

Fig. 2. Polarized optical absorption spectra of beryls containing the  $\text{Fe}^{2+}$  ions in octahedral sites of the structure (*o*-beryls): I — yellow beryl from metasomatites of Davan Range, Eastern Siberia, II — blue beryl from apocarbonaceous greisens of Sargardon Range, Uzbekistan

не менее, особо подчеркнуть, что предлагаемый "спектроскопический" критерий отнесения бериллов к "октаэдрическому", "тетраэдрическому" или смешанным типам не следует отождествлять с известными из литературы признаками таких типов, выявленных на основании химико-аналитических или рентгеноструктурных исследований. Особенно это касается *t*-бериллов, отнесение которых к данному типу в "классическом" варианте основывается на содержании ионов  $\text{Li}^+$  в тетраэдрических позициях берилловой структуры (замещение  ${}^{IV}\text{Be}^{2+} - {}^{IV}\text{Li}^+ + R_f^+$ ).

Рассмотрим некоторые типичные примеры оптических спектров поглощения ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в железосодержащих бериллах различных типов. На рис. 2 приведены спектры поглощения

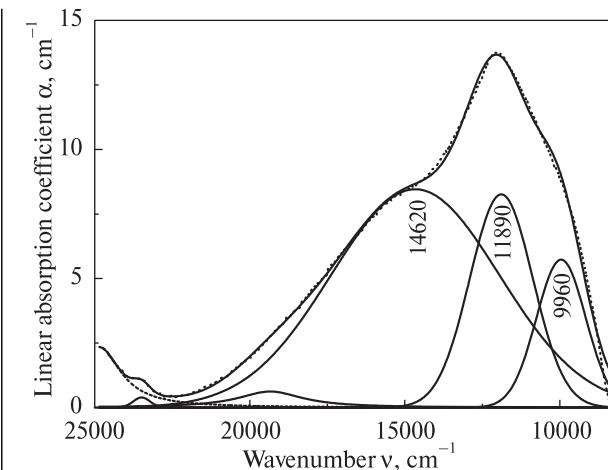


Рис. 3. Оптический спектр поглощения в  $E \parallel c$ -поляризации синего *o*-берилла из метасоматитов флюорит-берилл-фенакитового месторождения в Восточной Сибири. Полосы поглощения  $11890$  и  $9960\text{ cm}^{-1}$  вызваны электронными переходами  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$  в октаэдрически координированных ионах  $\text{Fe}^{2+}$ , а широкая полоса  $14620\text{ cm}^{-1}$  связана с переносом заряда  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ . Разложение спектра на элементарные полосы выполнено с использованием программы Peakfit 4.0 (Jandel Scientific)

Fig. 3.  $E \parallel c$ -polarized optical absorption spectrum of blue *o*-beryl from metasomatites of fluorite-beryl-phenakite deposit in Eastern Siberia. The bands  $11890$  and  $9960\text{ cm}^{-1}$  are caused by electronic transitions  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ , and the broad band  $14620\text{ cm}^{-1}$  is connected with intervalence charge transfer  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ . The spectrum is analyzed using the program Peakfit 4.0 (Jandel Scientific)

*o*-бериллов: желтого берилла из метасоматических образований хр. Даван в Восточной Сибири (спектр I) и синего берилла из апокарбонатных грейзенов хр. Саргардон в Узбекистане (спектр II). Как видим, для этих спектров характерно доминирование полос октаэдрически координированных ионов  $\text{Fe}^{2+}$  при весьма низкой интенсивности или отсутствии полос поглощения этих ионов в четверной координации. Несколько необычная конфигурация синего берилла-II вызвана присутствием  $\pi$ -поляризованной интенсивной и широкой полосы поглощения  $\sim 14500\text{ cm}^{-1}$ , определяющей синюю окраску образца и вызванной процессами переноса заряда  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  в октаэдрической "колонке" берилловой структуры. Относительная интенсивность этой так называемой полосы переноса заряда (ППЗ) и полос кристаллического поля октаэдрически координированных ионов  $\text{Fe}^{2+}$  определяют конфигурацию спектров синих *o*-бериллов в поляризации  $E \parallel c$ , как, например, приведенного на рис. 3 спектра *o*-берилла из флюорит-

берилл-фенакитового месторождения в Восточной Сибири [15].

Особенностью оптических спектров *t*- и *to*-бериллов, представленных на рис. 4 спектрами поглощения золотистого гелиодора из кварц-топазовых грейзенов Шерловой горы в Забайкалье (спектр III) и бледно-зеленого берилла из слюдитов Малышевского месторождения на Урале (спектр IV), является существенное преобладание по интенсивности полос поглощения  $\sigma$ -поляризованной полосы  $\sim 12350 \text{ cm}^{-1}$  тетраэдрических комплексов  $\text{Fe}^{2+}$ . Ряд исследователей отмечали [39, 29], что упомянутая полоса поглощения может в десятки раз превышать по интенсивности дублет октаэдрических ионов  $\text{Fe}^{2+}$ .

Наш опыт исследования оптических спектров бериллов из месторождений разных генетических типов позволяет считать, что подавляющее большинство природных образцов по выше рассмотренному критерию относятся к бериллам смешанного (промежуточного) типа, т. е. к *to*- или *ot*-бериллам. Эти данные уместно дополнить результатами наших наблюдений, касающихся связи окраски бериллов с установленными по оптическим спектрам поглощения их "кристаллохимическими" типами. Так, синие цвета присущи преимущественно *o*-бериллам, среди голубых разностей по спектрам фиксируются как *o*-, так и *to*-бериллы, а зеленые бериллы могут включать *to*-, *ot* и даже *t*-типы. Ярко-желтые бериллы, в том числе гелиодоры и "золотистые бериллы" (предпочтительное в западной минералогической литературе название гелиодоров), четко разделяются на два типа. К *o*-бериллам отнесены желтые (до густо-желтых) кристаллы, обладающие четким плеохроизмом — густо-желтые по *Ne* и бесцветные или бледно-желтые по *No*, что связано с сильной ориентационной зависимостью длинноволнового края интенсивной полосы переноса заряда  $\text{O}^2 \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  [29, 14]. Нагревание этих бериллов приводит к изменению их окраски на синюю. Классические *t*-бериллы представлены ярко-желтыми до коричневато-желтых гелиодорами [14, 39], в спектрах которых интенсивность УФ-полосы  $\text{O}^2 \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  одинакова в обеих поляризациях, вследствие чего плеохроизм у таких кристаллов отсутствует (см. рис. 4, спектр III). При нагревании выше 400 °C такие бериллы полностью обесцвечиваются.

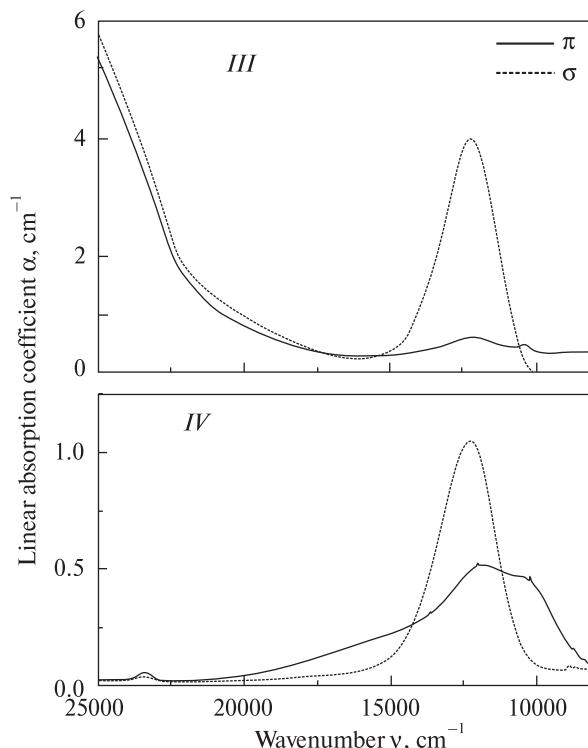


Рис. 4. Поляризованные оптические спектры поглощения *t*-берилла (III — густо-желтый гелиодор из грейзенов Шерловогорского месторождения) и *to*-берилла (IV — бледно-зеленый берилл из слюдитов Малышевского месторождения на Урале). В первом образце ионы  $\text{Fe}^{2+}$  располагаются преимущественно в тетраэдрических позициях, во втором — в тетра- и октаэдрических

Fig. 4. Polarized optical absorption spectra of *t*-beryl (III — deep-yellow beryl from greisens of Sherlovaya Gora deposit in Transbaikal Region) and *to*-beryl (IV — light-green beryl from glimmerite of Malyshevskoe deposit in Urals). In the first sample  $\text{Fe}^{2+}$  ions are occupied tetrahedral sites and in the second one — in tetrahedral and octahedral positions

Понятно, что характер изоморфных замещений в бериллах, определяющий образование в природе тех или иных типов минерала, обусловлен физико-химическими параметрами минералообразующих флюидов, в частности их составом, кислотностью-щелочностью, окислительным потенциалом, активностью оснований и щелочей, температурным режимом кристаллизации. Как отмечали авторы работ [7, 19], существенное влияние на состав бериллообразующих растворов оказывает состав вмещающих пород. Наибольшее количество Fe, Mg, Na, Ca обнаружено в бериллах из метасоматических месторождений, развивающихся среди пород повышенной основности или известняков. Считается, что

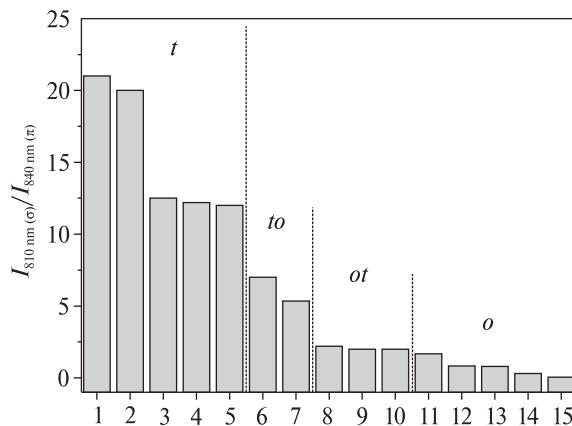


Рис. 5. Кристаллохимические типы бериллов из некоторых гидротермальных месторождений: 1 и 4 — мусковит-кварцевые грейзены (м-ния Спокойнинское и Забытое), 2 и 6 — кварц-топазовый тип грейзенов (Шерловогорское м-ние), 3 — кварцевый тип грейзенов (м-ние Светлое), 5 — слюдиты мусковитовые (Малышевское м-ние), 7 и 10 — кварц-плагиоклазовые жилы (то же м-ние), 8 — пропилиты (м-ние Ташкоро), 9 — мусковитовый тип грейзенов (м-ние Белуха-Букука), 11, 13 и 14 — метасоматиты (м-ния Тюкту-Арча, Малышевское, Бакалы-сай), 12 и 15 — апокарбонатные грейзены (м-ния Радуга и Саргардон)

Fig. 5. Crystal chemical types of beryls from some hydrothermal deposits: 1 and 4 — muscovite-quartz greisens (deps Spokoininskoe and Zabytoye), 2 and 6 — quartz-topaz type of greisens (dep. Sherlovaya Gora), 3 — quartz type of greisens (dep. Svetloye), 5 — muscovite glimmerite (dep. Malyshevskoye), 7 and 10 — quartz-plagioclase veins (dep. Malyshevskoye), 8 — propylites (dep. Tashkoro), 9 — muscovite type of greisens (dep. Belukha-Bukuka), 11, 13 and 14 — metasomatites (deps Tyuktu-Archa, Malyshevskoye, Bakaly-saj), 12 and 15 — apocarbonaceous greisens (deps Raduga, Sargardon)

*o*-бериллы образуются в условиях повышенной активности в растворах оснований (Fe, Mg, Mn, Cr, Sc). При этом рассматриваются два возможных случая [7]: 1) отложение берилла происходит в результате резкой нейтрализации (ощелачивания) кислотных, обогащенных Si, Al, K, Na, Li, Be, F растворов на фронте растворения карбонатных пород и скарнов и 2) кристаллизация берилла происходит на фронте взаимодействия силикатных F-содержащих растворов с богатыми основаниями породами вследствие ионного обмена с последними и перехода оснований в раствор в условиях возрастающего окислительного потенциала. *t*-бериллы образуются в условиях повышенных значений температуры и давления в системах с избытком глиноzemа и, судя по анализам, некоторым дефицитом берилля.

В связи с изложенным выше представляется очевидным, что одним из необходимых тестов на правомерность выделения типов бериллов по особенностям их оптических спектров является генетическая информативность последних. С этой целью были проанализированы полученные нами ранее оптические спектры поглощения образцов бериллов из некоторых гидротермальных месторождений берилля [12] (коллекция И.И. Куприяновой). В качестве критерия отнесения изученных бериллов к определенным типам использовано отношение интенсивности полос поглощения 810 нм ( $\sigma$ -поляризация) и 840 нм ( $\pi$ -поляризация), отражающих, как было отмечено выше, присутствие ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , соответственно, в тетра- и октаэдрических позициях берилловой структуры. На рис. 5 изученные образцы расположены в порядке убывания величины отношения  $I_{810 \text{ nm} (\sigma)} / I_{840 \text{ nm} (\pi)}$ , что отражает в соответствии с принятой нами моделью их отнесение к определенному "кристаллохимическому" типу.

На приведенном графике четко выделяются группы образцов с преобладающим распределением ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в тетраэдрических позициях (*t*-бериллы), промежуточные разности (*to*- и *ot*-бериллы) и образцы с ионами  $\text{Fe}^{2+}$  только в октаэдрических позициях (*o*-бериллы). Эти группы характерны для бериллов содержащих минеральных ассоциаций, существенно различающихся по условиям генезиса. Причем эти различия обнаружаются не только для месторождений, но и для отдельных генераций берилла в пределах одного месторождения (табл. 2). Изученные бериллиевые месторождения, за исключением Ташкоро, относятся к грейзеновой группе, в которой, в соответствии с учением Д.С. Коржинского о волне кислотности постмагматических процессов, выделено три последовательные стадии формирования месторождений: раннего отложения катионов, кислотного выщелачивания и позднего отложения катионов [8].

Максимальные значения отношения  $I_{810 \text{ nm} (\sigma)} / I_{840 \text{ nm} (\pi)}$  наблюдались в берилле Спокойнинского и гелиодоре Шерловогорского берилль-вольфрамовых месторождений. Оба они принадлежат к высокотемпературной кварцево-жильно-грейзеновой группе, формировавшейся в стадию кислотного выщелачивания при высокой активности фтора, о чем

свидетельствует широкое присутствие топаза. Отметим, что гелиодор относится к ранней стадии минералообразования месторождения.

Следующая группа образцов *t*-берилла, однако с несколько пониженной величиной отношения  $I_{810\text{nm}(\sigma)}/I_{840\text{nm}(\pi)}$ , отмечена в Светлом и Забытом кассiterитовых месторождениях, которые принадлежат к той же кварцевожильно-грейзеновой группе, но отличаются формированием при несколько пониженной температуре и меньшей активности фтора. Особое место занимает Малышевское месторождение с несколькими генерациями берилла, которое обсудим отдельно ниже.

К группе *to*-бериллов относится аквамарин Шерловогорского месторождения, кристаллизация которого происходила при пониженных значениях физико-химических параметров по сравнению с более ранним гелиодором. Дальнейшее снижение этих параметров характерно для месторождений с *ot*-бериллами

и особенно *o*-бериллами различных относительно низкотемпературных типов. Так, месторождение Ташкоро представлено зонами брекчий с бериллом, фенакитом, кварцем, альбитом, калиевым полевым шпатом, которые сопровождаются пропилитами хлорит-эпидотовой фации, замещающими андезитобазальты и песчаники. Парагенетические ассоциации как жильного выполнения, так и метасоматитов указывают на повышенную щелочность процессов минералообразования. Белуха-Букука — это крупное кварцевожильное берилл-вольфрамитовое месторождение грейзеновой стадии позднего отложения. К этому же типу принадлежат месторождения Тюкту-Арча, Радуга, Бакалы-сай, но их мелкий масштаб определил более низкий уровень параметров минералообразования. На бериллий-флюоритовом апокарбонатном месторождении Саргардон ярко-синий берилл найден только в мелких прожилках среди гра-

**Таблица 2. Генетическая характеристика месторождений и образцов берилла разных кристаллохимических типов**  
**Table 2. Genetic characteristic of the deposits and samples of beryl belonging to different crystal chemical types**

Номер п/п	Тип	Месторождение	Номер обр.	Минеральный и промышленный тип	Стадия формирования месторождения
1	<i>t</i>	Спокойнинское	Сч-94	Комплексные (W, Mo, Sn, Bi, Be) кварцевожильные зоны и штокверки	Кислотного выщелачивания
2		Шерловогорское	Ш-1г гелиодор		
3		Светлое	Св-16		
4		Забытое	4355		
5		Малышевское	34-59	Богатый изумрудно-берилловый	Раннего отложения
6	<i>to</i>	Шерловогорское	Ш-1а аквамарин	Комплексные кварцевожильные зоны и штокверки	Кислотного выщелачивания
7		Малышевское	34-103	Богатый изумрудно-берилловый	Раннего отложения
8	<i>ot</i>	Ташкоро	Тш I-8 г	Берилл-фенакитовые зоны брекчий	Пропилитовая
9		Белуха-Букука	Б-148	Комплексные кварцевожильные зоны и штокверки	Позднего отложения
10		Малышевское	36-2	Бедный изумрудно-берилловый	Раннего отложения
11		Тюкту-Арча	Тч-18	Кварцевожильные зоны	Позднего отложения
12	<i>o</i>	Радуга	Р-27	Берилл-слюдяные зоны дробления	
13		Малышевское	192-14	Аквамариновый	Позднегидротермальная
14		Бакалы-сай	Б-1	Кварцевожильные зоны	Позднего отложения
15		Саргардон	СтА-1	Прожилковые штокверки	

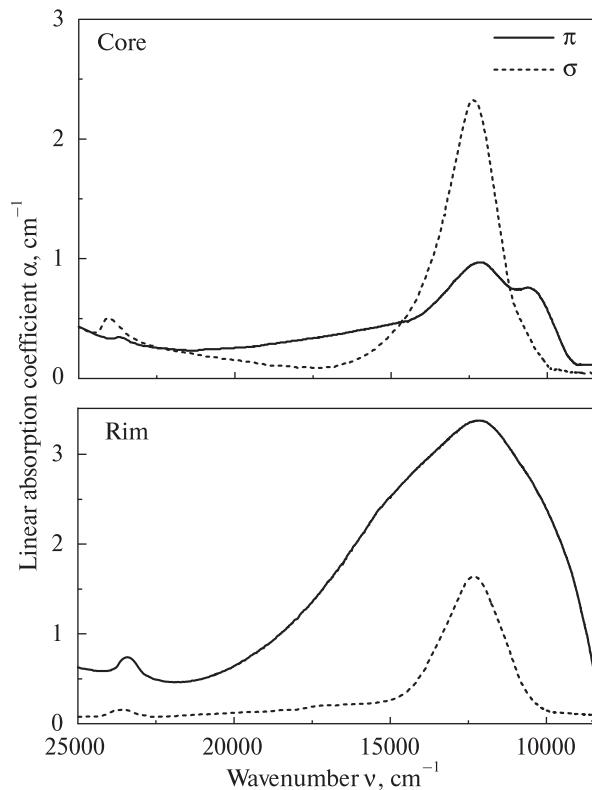


Рис. 6. Поляризованные оптические спектры поглощения зонального кристалла голубого (центральная часть) — синего (внешняя зона) берилла из пегматитов массива Кент (Казахстан)

Fig. 6. Polarized optical absorption spectra of zoned beryl crystal (light-blue in central part and blue in outward zone) from pegmatites of Kent massifs (Kazakhstan)

нитной дайки, пересекающих метасоматиты низкотемпературной фации амезит-мусковит-флюоритовых грейзенов с хризобериллом.

Наибольшее разнообразие разновидностей и генераций берилла характерно для крупного изумрудно-бериллового Малышевского месторождения, которое отличается сложными условиями многостадийного формирования и проявляет промежуточную природу между пегматитами и кварцевыми жилами грейзенового типа [9]. Жилы разнообразного состава Малышевского месторождения формировались в условиях десиликации под влиянием ультраосновных вмещающих пород, на значительной глубине (5–6 км), предельной для грейзенового генетического типа, при участии расплавов, что доказано наличием расплавных включений с  $T_{\text{том}} > 620^{\circ}\text{C}$  и флюидным давлением выше 4 кбар [10]. Однако при формировании Малышевского месторождения флюидная составляющая преобладала над

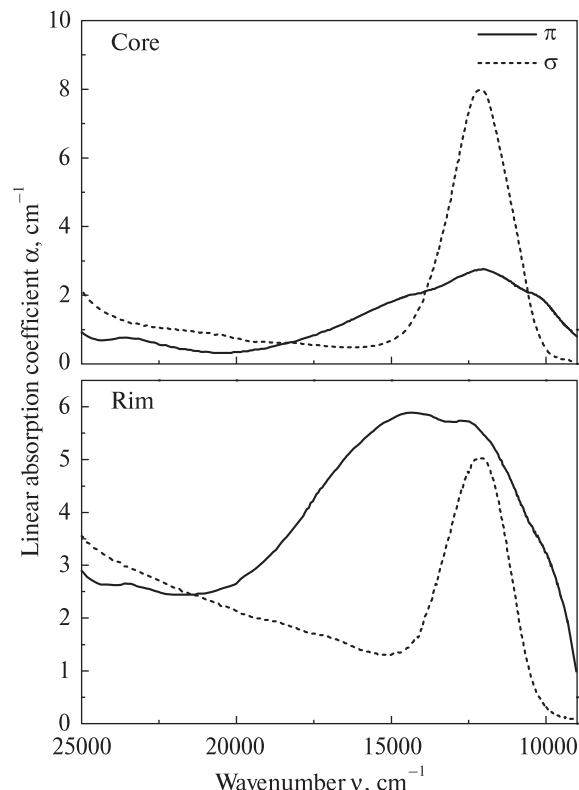


Рис. 7. Поляризованные оптические спектры поглощения зонального кристалла бледно-голубого (центральная часть) — синего (внешняя зона) берилла из кварц-топазовых грейзенов Шерловогорского месторождения (Забайкалье)

Fig. 7. Polarized optical absorption spectra of zoned beryl crystal (light-blue in central part and blue in outward zone) from quartz-topaz greisens in Sherlovaya Gora deposit (Transbaikal Region)

расплавной и фиксируется понижение температуры кристаллизации берилла в ряду: мощные жилы в тальковых сланцах → жилы в серпентинитах → прожилки в слюдитовых зонах → метасоматический берилл в слюдитовых зонах.

В дополнение к приведенным выше данным, которые, на наш взгляд, целиком согласуются с общепринятыми представлениями о влиянии генетических особенностей бериллов на характер распределения в их структуре примесных ионов, рассмотрим два конкретных примера поведения ионов  $\text{Fe}^{2+}$  при формировании зональных кристаллов. На рис. 6 приведены поляризованные спектры поглощения центральной (бледно-голубой) и периферической (синей) частей зонального кристалла берилла из хрусталеносных полостей гранитных пегматитов массива Кент в Казахстане. Как видим, спектры внутренней и

внешней зон существенно различаются по конфигурации вследствие разной интенсивности полос поглощения тетраэдрических (полоса 810 нм в  $\sigma$ -поляризации) и октаэдрических (комплекс полос  $dd$ -переходов и переноса заряда в  $\pi$ -поляризации) ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . Полоса этих ионов в тетраэдрических позициях структуры центральной части кристалла, формировавшаяся при более высокой, чем внешняя синяя зона, температуре, в полтора раза превышает по интенсивности аналогичную полосу в спектре внешней зоны. При этом в спектре последней резко возрастает интенсивность полос поглощения октаэдрического комплекса ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , а также интенсивность полосы переноса заряда  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  за счет увеличения содержания ионов закисного железа.

Подобная картина характерна для спектров поглощения центральной (бледно-голубой) и внешней (синей) зон кристаллов берилла из грейзенов Шерловой горы (рис. 7): интенсивность полосы 810 нм в  $\sigma$ -поляризации при переходе от центральной к внешней зоне кристалла уменьшается в полтора раза при одновременном возрастании интенсивности полос октаэдрических комплексов  $\text{Fe}^{2+}$ .

Приведенные выше факты хорошо соглашаются с наблюдениями авторов работы [27] над особенностями состава кристаллов берилла, образовавшихся в условиях разных по  $PT$ -параметрам стадий регионального метаморфизма. Установлено, в частности, что увеличение температуры и давления сопровождается уменьшением интенсивности изоморфных замещений  $\text{Al} \leftarrow (\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})$ . И наоборот: внешняя зона кристаллов, формировавшаяся при более низких  $PT$ -параметрах среды, обогащена  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mg}$  по сравнению с центральной частью кристаллов.

Уменьшение интенсивности изоморфных замещений в тетраэдрических позициях  $\text{Be}$  (в том числе, вероятно, и уменьшение содержания в них ионов  $\text{Fe}^{2+}$ ) с понижением температуры связано, по мнению автора работы [31], с уменьшением размеров этих позиций, что может препятствовать входению в них более крупных ионов  $\text{Fe}^{2+}$ .

Таким образом, мы имеем все основания для вывода о достаточно высокой степени не только кристаллохимической, но и генетической информативности оптических спектров поглощения ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в бериллах. Тем

не менее, рассмотренный в статье критерий определения типа бериллов может использоваться для такой оценки, вероятнее всего, для низкошелочных железистых бериллов из гидротермальных месторождений [12]. Для пегматитов бериллов, особенно литиево-натриевых и цезиево-литиевых их разностей в полнодифференцированных редкометалльных пегматитах наиболее эффективными остаются отмеченные выше традиционные — химический или рентгеноструктурный методы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бакакин В.В., Рылов Г.М. Рентгенографические характеристики бериллов, обусловленные особенностями их химического состава // Рентгенография минерального сырья. Сб. 7. — М. : Недра, 1970. — С. 7—21.
2. Бакакин В.В., Рылов Г.М., Белов Н.В. О корреляции химического состава и параметров элементарной ячейки бериллов // Докл. АН СССР. — 1967. — 113, № 6. — С. 1404—1407.
3. Бахтин А.И. Породообразующие силикаты: оптические спектры, кристаллохимия, закономерности окраски, типоморфизм. — Казань : Изд. Казан. ун-та, 1985. — 192 с.
4. Беус А.А. Геохимия берилля и генетические типы бериллиевых месторождений. — М. : Изд-во АН СССР, 1960. — 330 с.
5. Буканов В.В. Цветные камни. Энциклопедия. — СПб., 2008. — 415 с.
6. Вернадский В.И. О воробьевите и химическом составе бериллов // Тр. Геол. музея Академии наук. — 1908. — Вып. 5, т. II. — С. 81—102.
7. Косалс Я.А., Рылов Г.М. Зависимость геохимических особенностей бериллов от состава вмещающих пород // Тр. Ин-та геологии и геофизики СО АН СССР. — 1977. — Вып. 370. — С. 134—153.
8. Куприянова И.И. Особенности формирования бериллиевого оруденения, связанного с гранитами // Закономерности формирования гидротермальных месторождений берилля / Под ред. А.И. Гинзбурга. — М. : Недра, 1977. — С. 99—160.
9. Куприянова И.И. О генезисе Малышевского берилль-изумрудного месторождения (Средний Урал, Россия) // Геология руд. месторождений. — 2002. — 44, № 4. — С. 304—320.
10. Куприянова И.И., Соколов С.В. Об условиях образования флогопит-маргарит-берилловой минерализации // Там же. — 1984. — 26, № 6. — С. 32—44.
11. Минеева Р.М., Бершов Л.В. Комpleксы железа в структурных каналах берилла // Минерал. журн. — 1990. — 12, № 1. — С. 41—47.
12. Минералогия гидротермальных месторождений берилля / Под ред. А.И. Гинзбурга. — М. : Недра, 1976. — 199 с.
13. Минералы : Справ. Т. III, вып. 2. — М. : Наука, 1981. — 613 с.
14. Платонов А.Н., Таран М.Н., Польшин Э.В., Минько О.Е. О природе окраски железосодержащих бериллов //

- Изв. АН СССР. Сер геол. — 1979. — № 10. — С. 54—68.
15. Платонов А.Н., Шурига Т.Н., Гинзбург А.И. и др. О примере эволюции окраски бериллов в процессе формирования месторождения // Конституция и свойства минералов. — 1979. — Вып. 13. — С. 32—41.
  16. Самойлович М.И., Цинобер Л.И., Дунин-Барковский Р.Д. Природа окраски железосодержащего берилла // Кристаллография. — 1971. — **16**. — С. 186—189.
  17. Чистякова М.Б. Берилл и баццит из хрусталеносных полостей гранитных пегматитов Казахстана // Тр. Минерал. музея АН СССР. — 1968. — Вып. 18. — С. 140—153.
  18. Ambruster Th., Libowitzky E., Auerhammer M. et al. Crystal chemistry and optics of bazzite from Fukabasistunnel (Switzerland) // Mineral. and Petrol. — 1995. — **52**. — P. 113—126.
  19. Aurisicchio C., Fioravanti G., Grubessi O., Zanazzi P.F. Reappraisal of the crystal chemistry of beryl // Amer. Miner. — 1988. — **78**. — P. 826—837.
  20. Blak A.R., Isotani S., Watanabe S. Optical absorption and electron spin resonance in blue and green natural beryl // Phys. and Chem. Minerals. — 1982. — **8**. — P. 161—166.
  21. Bragg W.L., West J. The structure of beryl,  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  // Proc. Roy. Soc. London A. — 1926. — **111**. — P. 691—714.
  22. De Almeida Sampaio Filho Y., Sighinolfi G.O., Galli E. Contribution to the crystal chemistry of beryl // Contribs Mineral. and Petrol. — 1973. — **38**. — P. 279—290.
  23. Della-Wentura G., Rossi P., Parodi G.C. et al. Stoppanite,  $(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Mg})_4(\text{Be}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{36})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Na})_x$ , a new mineral of the beryl group from Latium (Italy) // Eur. J. Min. — 2000. — **12**. — P. 121—127.
  24. Demartin F., Gramaccioli C.M., Pitati T. Structure refinement of bazzite from pegmatitic and miarolitic occurrences // Can. Miner. — 2000. — **38**. — P. 1419—1424.
  25. Duchi G., Franzini M., Giamello M. et al. The iron-rich beryl of Alpi Apuane. Mineralogy, chemistry and fluid inclusion // Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. — 1993. — **5**. — S. 192—207.
  26. Evans H.T., Mrose M.E. Crystal chemical studies of cesium beryl // Geol. Soc. Amer. Spec. Pap. — 1968. — **101**. — P. 63.
  27. Franz G., Grundmann G., Ackermann D. Rock forming beryl from regional metamorphic terrain (Tauern window, Austria) : Parageneses and crystal chemistry // Tschermaks miner. und Petrogr. Mitt. — 1986. — **35**. — P. 167—192.
  28. Goldman D.S., Rossman G.R., Parkin K.M. Channel constituents in beryl // Phys. and Chem. Minerals. — 1978. — **3**. — P. 225—235.
  29. Hawtorn F.C., Cooper M.A., Simmons W.B. et al. Pezzottaite  $\text{Cs}(\text{Be}_2\text{Li})\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ . A spectacular new beryl-group mineral from Sakavalana pegmatite, Fianarantsoa province, Madagascar // Miner. Rec. — 2003. — **35**. — P. 369—378.
  30. Mathew G., Karanth R.V., Gund Rao T.K., Desphande R.S. Coloration in natural beryl : a spectroscopic investigation // J. Geol. Soc. India. — 2000. — **56**. — P. 285—303.
  31. Morosin B. Structure and thermal expansion of beryl // Acta crystallogr. — 1972. — **28**. — P. 1899—1903.
  32. Novak M., Gadas R., Filip J. et al. Blue, complexly zoned, (Na, Mg, Fe, Li)-rich beryl from quartz-calcite veins in low-grade metamorphosed Fe-deposit Skály near Rýmařov, Czech Republic // Mineral. Petrol. Outline publ. 30.07.2011.
  33. Parkin K.M., Loeffler B.M., Burns R.G. Mössbauer spectra of kyanite, aquamarine and cordierite showing intervalence charge transfer // Phys. and Chem. Minerals. — 1977. — **1**. — P. 301—311.
  34. Price D.C., Vance E.R., Smith G. et al. Mössbauer effect studies of beryl // J. Phys. — 1976. — **37(C)6**. — P. 811—817.
  35. Schaller W.T., Stevens R.E., Jahns R.H. An unusual beryl from Arizona // Amer. Miner. — 1962. — **47**. — P. 672—699.
  36. Spinolo G., Fontana I., Galli A. Optical absorption spectra of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  in beryl crystals // Phys. status solidi (b). — 2007. — **244**, No 12. — P. 4660—4668.
  37. Taran M.N., Rossman G.R. Optical spectroscopic study of tuhualite and the reexamination of the beryl, cordierite and osumilite spectra // Amer. Miner. — 2001. — **86**. — P. 973—980.
  38. Turner D., Groat L.A., Craig J.R. et al. Mineralogical and geochemical study of the true blue aquamarine showing, Southern Yukon // Can. Miner. — 2007. — **45**. — P. 293—227.
  39. Wood D.L., Nassau K. The characterization of beryl and emerald by visible and infrared absorption spectroscopy // Amer. Miner. — 1968. — **53**. — P. 777—800.

Поступила 28.12.2011

*О.М. Платонов, І.І. Купріянова, М.М. Таран*

**ЗАЛІЗОВМІСНІ БЕРИЛИ: ІЗОМОРФНІ СЕРІЇ,  
КРИСТАЛОХІМІЯ ІОНІВ ЗАЛІЗА,  
ОПТИЧНІ СПЕКТРИ ПОГЛІНАННЯ  
ТА ЇХ ТИПОМОРФНЕ ЗНАЧЕННЯ**

У статті, присвяченій прийдешньому 150-літньому ювілею першого президента Української академії наук, видатного геохіміка й мінералога В.І. Вернадського, обговорюються механізми ізо- та гетеровалентних ізоморфних заміщень у тетра- й октаедрических позиціях кристалічної структури берилу і засноване на різних схемах ізоморфізму виділення його "кристаляхімічних" типів — "тетраедричних" *t*-берилів, "октаедричних" *o*-берилів і берилів змішаних типів — *to*- і *ot*- . Оптичні спектри поглинання іонів  $\text{Fe}^{2+}$  у різних структурних позиціях ( ${}^{IV}\text{Fe}^{2+}$  та  ${}^{VI}\text{Fe}^{2+}$ ), що в без- або слаболужких залізовмісних берилах з гідротермальних родовищ є однією з основних ізоморфних домішок, істотно розрізняються по поляризаційних властивостях та енергії смуг поглинання. Ця обставина дозволила авторам використати оптичні спектри для якісної оцінки відносного вмісту іонів  $\text{Fe}^{2+}$  у різних структурних позиціях, а використовуючи співвідношення інтенсивності відповідних смуг поглинання  $I_{810\text{nm}(\sigma)} / I_{840\text{nm}(\pi)}$ , виділити серед вивчених зразків берилів з різних типів гідротермальних родовищ (головним чином — мінеральних типів грейзенів і мета-

соматитів) певні типи. Встановлено, що останні чітко відбивають специфіку фізико-хімічних умов утворення берилівмісних мінеральних асоціацій. Аналіз оптичних спектрів зональних кристалів берилу підтверджує вплив температури кристалізації на входження іонів  $\text{Fe}^{2+}$  у ті або інші позиції берилової структури.

*A.N. Platonov, I.I. Kuprijanova, M.N. Taran*

FE-BEARING BERYLS: ISOMORPHIC SERIES, CRYSTAL CHEMISTRY OF Fe-IONS, OPTICAL ABSORPTION SPECTRA AND THEIR TYPOMORPHIC SIGNIFICANCE

The article is dedicated to the forthcoming 150<sup>th</sup> jubilee of distinguished geochemist and mineralogist, the first president of the Ukrainian Academy of sciences V.I. Vernadsky, who has made also his great contribution to the theory of isomorphic substitution in minerals. This above mentioned important crystal chemical and mineralogical problem is discussed in the present paper on the example of natural Fe-bearing beryls. In the crystal structure of this mineral isovalent ( ${}^{\text{IV}}\text{Be}^{2+} \leftarrow \text{Fe}^{2+}$ ,  ${}^{\text{VI}}\text{Al}^{3+} \leftarrow \text{Fe}^{3+}$ ) and heterovalent ( ${}^{\text{IV}}\text{Be}^{2+} \leftarrow \text{Li}^+ + R_{\text{chan}}^+$ ,  ${}^{\text{VI}}\text{Al}^{3+} \leftarrow \text{Fe}^{2+} + R_{\text{chan}}^+$ ) isomorphic substitutions are realised in different — tetrahedral and octahedral sites. In accordance with the dominant "tetrahedral" or "octahedral" type of substitution in the beryls' structure it is possible to pick out among natural samples two main crystal chemical types — "tetrahedral" (*t*-beryls)

and "octahedral" (*o*-beryls), and two mixed types — *to*- and *ot*-beryls.

For Fe-bearing alkali-free and alkalescent beryls from hydrothermal deposits authors proposed to evaluate the crystal chemical type of the samples using the features of their optical absorption spectra, namely, the ratio of intensities of two absorption bands —  $I_{810\text{ nm}(\sigma)} / I_{840\text{ nm}(\pi)}$ , attributed to  $\text{Fe}^{2+}$ -ions in tetrahedral and octahedral coordination, respectively. Accordingly to the criterion above beryls in which optical spectra the  $\sigma$ -polarised absorption band at 810 nm considerably predominates over the  $\pi$ -band at 840 nm should be attribute to *t*-beryls. And vice versa, the predomination of the band at 840 nm in the beryl spectrum testifies in favour of the "octahedral" crystal chemical type (*o*-beryls).

To examine the use of proposed method for the evaluation of crystal chemical types of beryls in genetic aspects the optical absorption spectra of 15 beryl samples from different types of hydrothermal deposits (mainly from various mineral types of greisens and metasomatites) were measured and analysed. It was established, that beryls of definite crystal chemical types are characteristic for beryl-containing mineral associations essentially different on physical-chemical conditions of their formation. On the example of zoned crystals of blue beryls it was confirmed, that at relatively low temperatures the "tetrahedral" substitution would be unflavoured, and the "octahedral" substitution  $\text{Al} \leftarrow (\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})$  would be preferred.

УДК 55.09

## НАУКОВА СПАДЩИНА В.І. ВЕРНАДСЬКОГО В ЕПІСТОЛЯРНОМУ ЖАНРІ

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

Наукову спадщину В. Вернадського становить понад 400 опублікованих праць [2]. Деякі з них побачили світ через багато років по його смерті. Ще майже сотня його робіт зберігається у рукописних фондах і чекає на видання. Усі його монографії з мінералогії залишились незакінченими: "В сущності, вся моя жизнь, все мое время — в научной работе, а между тем все медленно движется и не закончено", напише він усередині наукової кар'єри [21, лист 20]. Задумана ґрунтовна праця з мінералогії була видана лише частково у вигляді двохтомника "Опыт описательной минералогии" (1908—1922). З великого царства мінералів у семи книгах двохтомника автор встиг описати тільки клас самородних елементів, сірку та сполуки селену. Не можна вважати завершеною його п'ятитомну "Историю минералов земной коры" (1923—1936), яка обривається історією земних вод. Також лише частково він опублікував свої лекції з кристалографії. Лише у 1988 р. у видавництві "Наука" за редакцією В.С. Урусова вийшла книга "В.И. Вернадский. Кристаллография. Избранные труды", до якої ввійшли опубліковані й неопубліковані за життя праці В. Вернадського з кристалографії [13].

Однак цим його наукова спадщина не обмежується. Залишилися ще щоденники, доповідні записи, бібліографічні записи, листи. Людина творча і повністю віддана науці,

Вернадський у повсякденному житті знаходив проблеми для наукових роздумів. Як зауважує О.М. Апанович, "...даже его выписки из научной литературы заслуживают внимания, поскольку они сопровождаются соображениями, оценками, комментариями ученого" [2]. Часто В.І. Вернадський фіксував ідеї, над якими працював, у щоденнику. Але найповніше його особистість розкривається у листуванні (приватному і офіційному). Ми бачимо, як змінюються його наукові, політичні, громадянські погляди, як він еволюціонує, як вболіває за науку та її майбутнє, переймається варварською експлуатацією природних ресурсів.

В архіві В. Вернадського зберігаються листи понад 2000 кореспондентів [18]. Він був знайомий з багатьма найвідомішими ученими і діячами культури того часу. Серед його кореспондентів — М.І. Андrusov, О.Д. Архангельський, О.О. Богомолець, О.П. Виноградов, Ю.В. Вульф, В. Гольдшмідт, В.В. Докучаєв, Д.П. Григор'єв, І.М. Губкін, М.П. Драгоманов, М.Є. Жуковський, О.П. Карпінський, В.Г. Короленко, М. Склодовська-Кюрі, А. Лакруа, Ю.Ф. Левінсон-Лессінг, В.А. Обручев, К.А. Тімірязєв, Є.С. Федоров, П.О. Флоренський тощо.

Завдяки знанню багатьох європейських мов (13, а, за іншими даними, навіть 20) [3] Володимир Іванович безпосередньо міг спілкуватись з іноземними науковцями французькою, німецькою, англійською, італійською, іспанською, грецькою, норвезькою, шведською, голландською, польською, українською мовами

та латиною. Взагалі, незнання мов Вернадський вважав ознакою неосвіченості: "и мать его — малограмотна, говорит только по-украински" [11, л. 979].

Українську він вивчав у першому класі в одній із харківських гімназій, коли родина тимчасово повернулася в Україну [1], з якою вченого пов'язувало походження і родинні зв'язки. Він був добре знайомий з українською культурою, знов твори Лесі Українки і Тараса Шевченка, томик творів якого брав у всі поїздки. В одному із листів читаемо: "Вечером я немного отдохнул (читал Шевченко)" [8, л. 282]. Добре володіла іноземними мовами також дружина В. Вернадського Наталія Єгорівна, уроджена Старицька.

Батьки Вернадського народилися у Києві, батьки його матері, так само як і батьки дружини, говорили на "малороссийском наречии", проте себе він вважав носієм російської культури.

До Києва Вернадський прикипів душою і шкодував, що умови наукової роботи в Києві були гіршими, ніж за кордоном чи у Петербурзі. Він міг переїхати в Україну ще в 1890 р., але: "В Киев нет ни малейшего расчета ехать. Армашевскому не удалось получить кафедру геологии, а профессором геологии назначен Венюков, которого я весьма не люблю, — а кабинеты минералогический и геологический там не разделены. Так что остается Харьков и Москва" [7, л. 178]. Зате перебування у Києві в бурімні роки створення Української академії наук виявилося для нього плідним: "Сейчас печатаю книгу "La Geo-chemie" [...]"; значительные части ее мною обдумывались и вырабатывались в 1918 году в Киеве" [21, л. 18].

У листах до Бориса Лічкова весь час звучить туга за цим містом: "Я так ценю всякие весочки из Киева, а от Вас тем более. Может быть, Вы мне напишете, как обстоит дело с Национальной библиотекой. Нельзя ли мне получить издания Наукова Товаріства (с 1917 года)?" [21, л. 10]; "Прошу выслать издания Украинского геологического комитета. В меня нет ничего" [21, л. 10]; "Я хочу знать о Ваших работах и работах Украинского геологического комитета" [21, л. 11]; "Я часто думаю о Вас и о всех в Киеве, об Академии, Геол. Комитете, Украине" [21, л. 16]; "И дорогой мне Киев, и Киевские учёные центры все время мне

близки" [21, л. 19]; "Мне дорога всякая весочка о научной работе в Киеве и на Украине" [21, л. 20]; "Ужасно мне хотелось бы попасть в Киев!" [21, л. 20]; "Вот если бы это устроилось — как бы я хотел побывать в Киеве!" [21, л. 23]; "Дорогой Борис Леонидович, тяжело переживаю с Вами взятие Киева <фашистами>. [...] Оставление Киева и Полтавы произвело большое впечатление и у многих изменило настроение. Но я смотрю вперед с большим спокойствием" [22, л. 270].

Найбільш активним було листування В. Вернадського з ученими, з якими його пов'язувала спільні праця в наукових установах. Тривалим (з 1918 по 1944 р.) було листування з геологом Б.Л. Лічковим [21, 22], якого він умовив переїхати з Києва до Москви для роботи в КЕПС (Комісія з вивчення природних продуктивних сил). Цілий том склали листи В. Вернадського до О. Ферсмана [23] — його учня, а згодом і колеги-академіка. Серед геологів, наукова діяльність яких тісно пов'язана з Україною, його кореспондентами були С.П. Попов, Є.С. Бурксер, В.І. Лучицький, П.А. Тутковський, В.М. Чирвінський. Недавно опубліковано його листи до Бориса Олександровича Гаврусевича — професора Київського університету, мінералога і першого українського геохіміка, знавця мінералогії пегматитів Волині, який у той час викладав у Свердловському університеті [17]. Свого часу листа від В.І. Вернадського отримав відомий мінералог, академік АН УРСР Є.К. Лазаренко.

Як не дивно, але найбільше "мінералогічних ідей" і роздумів про роль і завдання науки викладено у листах до Наталії Єгорівни — дружини вченого. Протягом 56 років спільногого життя за час закордонних відряджень, геологічних експедицій, інших подорожей назирались листів на цілих п'ять книг [7—11]. Їй, "дорогой Наталочке", описує він свої враження від огляду геологічних музеїв, бо запланував оглянути всі найбагатші мінералогічні колекції у музеях Європи. Їй висловлює своє захоплення організацією роботи у західних університетах, з гіркотою згадуючи бюрократичні перепони в Росії. З нею радиться щодо вибору теми магістерської роботи. Їй першій повідомляє про оцінку роботи міжнародних геологічних конгресів, у яких брав участь, про успіхи та невдачі експедиційних буднів. Особливо цікаві ранні його листи, де він набирає

силу як мінералог, день за днем підкоряючись незримій силі пізнання.

З іншого боку, з листів його респондентів ми бачимо, як сприймали вченого сучасники, його колеги та учні. Борис Леонідович Лічков пише: "Огромное богатство идеями — вот что поражает в Вашей статье; высшая насыщенность идеями. Я не знаю, кто еще в русской науке был так богат идеями и так далеко опережал свой век, как Вы. Разве только Ломоносов. Как тонко и глубоко каждая идея у Вас отделана и проработана, а Вы все-таки ни на одну минуту не останавливаешься на этом, не отливаешь мысль в догму, а идете каждый раз все дальше и дальше. [...] Я же хотел говорить о Вас и Ваших идеях. Им, по-моему, принадлежит огромное будущее, но они так опередили свой век, что их далеко не многие понимают. И Вы, Владимир Иванович, давно уже идете на много, много лет впереди целого ряда поколений Ваших современников" [21, л. 81].

Ця стаття розпочинає цикл публікацій вибраних цитат, що стосуються деяких питань мінералогії та кристалографії, геології та геохімії, науки в цілому, з листів вченого до Н.Є. Вернадської, В.В. Докучаєва, Б.Л. Лічкова, О.Є. Ферсмана, Д.П. Григор'єва. Після кожної цитати у квадратних дужках зазначено порядковий номер джерела зі списку літератури і, через кому, номер листа в цьому джерелі. Не можна було залишити поза увагою доповідні записи вченого — директора Радієвого інституту — вищому керівництву. Висловлені ним рекомендації щодо організації наукової роботи звучать так, ніби написані вчора.

З метою полегшення сприймання цитати поділені за головними проблемами, яких торкається вчений у листах:

1. Про геологію, метеорити, Землю як космічне тіло, енергію Землі, розсіювання хімічних елементів, біосферу, відмінність між живою та неживою природою.

2. Про мінералогію та кристалографію, мінерали, кристали та елементний склад мінералів, воду і гази, геохімію ізотопів, симетрію та дисиметрію.

3. Про методологію пізнання, методи і методики наукових досліджень.

4. Про організацію науки і наукових досліджень.

5. Про підготовку дисертацій, роботу з рукописами статей, видавничу справу.

6. Про викладання геологічних дисциплін, роботу з молоддю, вимоги до підготовки кадрів, вибори в Академію наук.

7. Про збереження мінералогічних колекцій, охорону земних надр і дбайливе ставлення до природи.

8. Про ставлення влади до науки і науки до влади, науковий патріотизм і націоналізм у науці.

Ця справа видалась нелегкою, бо як зазначив К.П. Флоренський — останній прямий учень академіка Вернадського: "...в наше время дробления наук на специальные отрасли деятельность многих даже крупных ученых можно характеризовать совершенно точно одним-двумя словами: кристаллограф или мінералог, геолог-нефтяник или рудник, фитопатолог или физиолог растений, химик-аналитик или физик-ядерник. Для характеристики научной деятельности Вернадского нет такого ограничивающего термина. И нет не потому, что в течение своей жизни он работал в разных областях, создал ряд новых наук. Нет потому, что в сознании В.И. Вернадского всегда стояла единственная Наука с большой буквы, отдельными вопросами которой он и занимался в каждый данный момент. Он всегда видел явления в их общей взаимосвязи" (курсив К.П. Флоренського) [26, с. 112—113].

Деякі з висловлювань великого Вченого здаватимуться сьогодні дещо наївними. Однак геологія — це наука, в якій гіпотези переважають над теоріями. Оскільки розвиток усього, і науки також, відбувається спіралеподібно, чи не знайдуть думки Володимира Вернадського нове життя на нових витках спіралі? Бо, як зауважив колись Борис Лічков: "...приятно это сознавать, что сорок пять лет назад Вы так опередили мысль своего времени, что ход ее Вас не догнал и до сих пор. Это то же самое, что в случае с Е.С. Федоровым и его школой, относительно которых Вы так ярко написали, что наука их до сих пор не догнала тоже" [21, л. 167]. Можливо, що в цитатах з листів вченого ми впізнаємо такі ідеї, які випередили хід часу більше ніж на століття...

Г.О. Кульчицька

## 1. Володимир Іванович Вернадський про геологію, метеорити, Землю як космічне тіло, енергію Землі, розсіювання хімічних елементів, біосферу, відмінність між живою і неживою природою

...Геология — наука о времени столько же, как и о пространстве (материи-энергии), и поэтому ни в одной из других естественноисторических наук нет такого проникновения в пространство — время, как в ней. Космогония, в основу которой она входит, есть математически охваченная научная гипотеза и до XX века для Земли была частью математической физики. Сейчас это изменяется. Я думаю, что сейчас в геологии мы подошли (в микроскопическом разрезе Мира) к новым охватам космогонических представлений [21, л. 73].

...В наших космогониях до сих пор не можем стать строго логически на почву пространства — времени [...]. Времени должно отвечать свое пространство: и то и другое друг от друга зависят. Это явно видно в разрезах *Mира*, которые очень меня занимают сейчас: разрезы Вселенной. Два из них понятны: наш микроскопический мир с ньютоновскими силами (пространство и энергия) и особым временем и микроскопический мир с кулоновыми силами (пространство и энергия) и особым временем (эмпирическое мгновение). [...] Очень возможно, что за пределами нашего мирового острова и "силы" и время другие — третий разрез Мира, как высказывают некоторые философы [21, л. 73].

...Он (Эддингтон — Ред.) дает картину Мира, где нет законов всемирного тяготения в их обычном представлении. [...] Попытка построить Мир, где действие законов причинности — ограниченное. [...] Мне, однако, кажется, что получающаяся картина Мира не может быть верна, так как Эддингтон принимает резкое отличие времени и пространства, по существу, упуская явления симметрии. Мне кажется, здесь является как раз возможность выявить значение симметрии [21, л. 64].

...К космогонии Швиннера, как ко всяkim космогониям, даже больше, пожалуй, я отношусь отрицательно. Мне кажется, сейчас все эти представления сильно отстают от научной реальности. [...] я все более склоняюсь к представлению, что все космогонические построения, исходящие из начала нашего видимого Мира, построены на предположении о существовании начала, для меня ирреального [21, л. 186].

...Мы незаметно подошли в геологии к коренному перевороту: очень важно отбросить из наших представлений космогонические гипотезы о Земле: я думаю, Кант-Лапласовская гипотеза, расплавлен-

ная Земля и т. п. являются фантазиями и *мешают* и сейчас нашей работе. [...] Картина, которая открывается, совсем другая. Планета — холодное тело; оболочки, правильно меняющиеся, неизменны в геологическом времени и созданы геологическими процессами. Отчего не появиться быстро (в масштабе геологического времени) из захваченного притяжением Солнца большого "метеорита" современной Земли? Три фактора являются тогда решающими: 1) солнечная энергия — раз метеорит размерами Земли, сразу или геологически быстро образовавшийся, начинает вращаться вокруг Солнца и *нагреваться* со всеми последствиями; 2) жизнь, которая возникает под влиянием того же основного фактора — нового в истории метеорита — солнечного нагрева. [...] и 3) геологическое время, вызывающее благодаря радиоактивному распаду вещества тела — меняющемуся в ходе времени по атомному составу — процессы химического характера, нами обычно не учитываемые [21, л. 72].

...Для геологии, если мы отбросим гипотетические космогонические представления, мы увидим массу явлений в новом свете. И мне хочется на ряде примеров это показать. Это — тот шаг, который не сделали в свое время геологи: идея внутреннего тепла Земли как космогонического пережитка исторически вошла в геологию вне эмпирических наблюдений, и очень быстро. [...] Одним из следствий явится теснейшая связь геологии с радиоактивностью. Радиогеология есть та новая наука, которая сейчас зарождается на наших глазах [21, л. 72].

...Я лично придерживаюсь идей Геттона, который указывал, что в геологии мы *не видим* ни начала, ни конца. Это не значит, чтобы их не было (философски я не вижу, почему начало и конец понятнее), но из геологических научных работ мы к решению этих вопросов не подойдем [21, л. 160].

...я уверен, что геология находится сейчас на переломе. Выпадение прежней, космогонической базы, не бесследно, и весь характер пониманий планеты меняется. Мне придется еще много раз над этим работать в двух направлениях: в "философском" — логическом — и историческом. Основное изменение вносится сейчас созданием геохимии, радиогеологии (новой складывающейся науки), резким изменением геофизики, с одной стороны, а с другой — коренное изменение научного мировоззрения в связи с новой физикой и астрономией. Исторически очень много интересного [21, л. 73].

...Это вопрос о возрасте планеты и изменении ее элементарного химического состава *со временем*. [...] Я недавно прочел книжку Рассела о солнечной системе и увидел из нее, насколько более глубоки и точны данные геологических наук и метеорити-

ки по сравнению с данными астрономическими. В сущности говоря, этого и надо было ждать, так как основные обобщения астрономии принадлежат к другому разрезу Мира — к разрезам космических просторов. Метеоритика приобретает сейчас первостепенное значение [21, л. 179].

...Метеориты не дают никаких точек опоры для построения внутренности нашей планеты, если только не допустить, что она являлась и является звездой, как и остальные звезды галаксии. [...] Сейчас выяснилось, что метеориты являются галактическими телами и дают нам возможность далеко проникнуть за пределы солнечной системы нашей научной методикой. [...] выяснилось с несомненностью, что во всех точно установленных случаях скорость метеоритов, болидов (которые с ними идентичны) и большинства падающих звезд, с какой они падают на Землю, превышает, иногда во много раз (для некоторых падающих звезд превышает 200 км в секунду), скорость движения солнечной системы. По-видимому, это — потоки, идущие из галактического пространства и проникающие солнечную систему. Может быть, они совсем не связаны со звездами [21, л. 186].

...В связи с новыми находками палласитов — куски в несколько пудов в Белоруссии [...]. Первые куски найдены 100 лет тому назад (1809 г. — Брагинский метеорит) [21, л. 173].

...Сейчас [...] переходит в реальность [...] вопрос об определении геологического времени с помощью явления радиоактивного распада. Эта работа не только вносит в человеческое сознание новое понимание времени — впервые за все тысячелетия истории научной мысли — но ставит на очередь коренную **реформу геологии** — в том числе и всей горной разведки [19].

...Это изменение — ясно теперь — прежде всего коснется **учета времени**. Геология перестраивается в своем основании — переходит на исчисление времени астрономическое, единое, количественное. Это неизбежно. Ясно сейчас, как **глубоко** оно должно изменить **геологическую карту** — основу всей геологической научной и прикладной работы [12].

...Я думаю, что для радиоактивных определений времени мы можем исходить из времени создания метаморфической оболочки [21, л. 160].

...В связи с этим станет меняться вопрос и о длительности орогенетических и тектонических движений. Вся mentalite геолога в ближайшее время изменится. Физики, астрономы и отчасти химики уже это пережили и живут в условиях научного мышления [12].

...Геологические науки сейчас глубоко и окончательно захватываются [...] тем новым могучим на-

учным течением, которое характеризует XX в. и которое может быть определено как **научный атомизм**. Атомы, лежащие в основе материи и, как мы видим, единственной геологической энергии, являются для нас столь же конкретными различными природными телами, как любое растение или животное. Мы уже можем видеть и измерять путь их движения, выяснить научно точное их строение [12].

...Сейчас выяснилось глубокое и быстрое **проникновение научного атомизма в геологию**. Последствия этого будут для геологии те же, какие, мы видим, произвело это проникновение в физике и в химии [12].

...Мы знаем, как глубоко на наших глазах под влиянием научного атомизма, глубоко до неизвестности, в смысле проблематики и текущей постановки научной работы, изменились и выросли **физика, астрономия и химия**. Сейчас наступила очередь **геологии**. Это дело ближайшего будущего — годов, и мы должны это сегодня учитывать [12].

...как показывает астрофизика, которая на моих глазах коренным образом изменилась, и планета должна быть обусловлена прежде всего в своих проявлениях теми же силами и теми же явлениями, как и другие космические тела [22, л. 269].

...В сущности, мы имеем и здесь дело с проблемами атомного строения земной материи — со свойствами атомов в земной термодинамической среде — но для того чтобы определить строение, мы в синтетической минералогической лаборатории должны неизбежно далеко выходить за пределы земных химических и минералогических оболочек [12].

...выясняется, что земная кора в своем механизме обусловлена не геологическими причинами, а свойствами химических элементов, даже строением их атомов [21, л. 15].

...пора геологам отбросить *последний отголосок космогоний* 17—18 веков — "земную кору" и перейти к реальности — к концентрическим геологическим оболочкам и к геосферам [22, л. 266].

...выясняется, что биосфера [...] продолжается до метаморфической оболочки (до трех км с лишком). И под сушей, и под океаном одинаковая мощность? Захватываются в биосферу и стратосфера и стратисфера [21, л. 75].

...Кора выветривания не геосфера. Это верхняя часть *геохор*, т. е. зон ландшафтов. Тут никакой теории нет — это реальный факт [22, л. 290].

...Я думаю только, что кора выветривания у наших геологов совершенно неправильно понимается, благодаря тому что они не принимают во внимание, что подземная атмосфера, которая ее проникает, не тот воздух, который мы видим в тро-

посфере. В ней преобладают вода, азот и CO<sub>2</sub> [22, л. 270].

...Огромное значение в коре выветривания имеет подземная тропосфера, ее значение обычно не учитывается. В ней, так же как в почвах и подпочвах, нет кислорода и главные газы — углекислота, вода и азот [22, л. 285].

...для меня выяснилось, что существует, помимо выветривания и метаморфического изменения, радиохимическое изменение, играющее огромную роль, на которое не обращали внимания [21, л. 77].

...геолог сейчас должен количественно учесть основные геофизические, данные: глубже 60 км (на суше) все наши представления о фазах вещества исчезают [...]. Для меня даже неясен основной вопрос: есть ли изменения большого порядка глубже этой глубины, где твердое — жидкое — твердое сливаются и, вероятно, царит однородное холодное особое состояние вещества, недвижное сотни миллионов лет [21, л. 119].

...Мы нигде не встречаемся с указаниями на нахождение *магматической оболочки*, что можно было допускать еще не так давно (я ее допускал в 1934), а встречаем только *очаги магм*, как будто быстро уменьшающиеся в глубине. Как Вы знаете, для магматических вулканических очагов, для которых мы не имеем несомненного объяснения, я думаю, что нейтронные реакции могут его нам дать. Но эти очаги едва ли идут очень глубоко. Тихий океан, возможно, представляет и здесь особенность [22, л. 266].

...поднят вопрос [...] о нейтронных реакциях как источнике магм и вулканических процессов. До сих пор, правду сказать, у нас *никакой* даже серьезной рабочей гипотезы о вулканизме не было. Сейчас открывается, по-видимому, луч света в темноте [21, л. 203].

...Но помимо этого сейчас вскрываются факты, которые указывают, что **ядерная энергия**, проявляющаяся главным образом в термических и механических земных процессах, несравненно более интенсивна и важна в геологических явлениях, чем мы думали год назад. Впервые реально открыты явления, которые позволяют научно ставить вопрос о причине вулканических процессов — вскрывается новая ядерная энергия, связанная с нейтронами, по мощности, по-видимому, достаточная для их объяснения. Наши геологи не могут остаться здесь в стороне, они должны сейчас же вступить на новый путь [12].

...надо учитывать изменение *газового состава магм*. Этим путем может резко происходить изменение удельного веса огромных участков суши, так как изменение в немного процентов объема, занятого газами, сильно меняет удельный вес тела: захват

10 % объема водяным паром магмы удельного веса 3 даст тело удельного веса 2,33, а магмы — уд. в. 4 даст тело уд. в. около 3. Отрицательные аномалии тяжести (под горами) могут, мне кажется, указывать на эти явления... [21, л. 119].

...Я рассматриваю *изостазис* и связанные с ним вертикальные движения как *эмпирический факт*, и мне кажется, *все теоретические его объяснения основаны* на гипотезах, которые не выдерживают научной критики [22, л. 266].

...Я не отбрасываю пока изостазиса и думаю, что в пределах земной коры он может быть существует (Океаны) — но значение газогенных областей может быть огромно [21, л. 97].

...Уже в первой половине XIX столетия геологи [...] обратили внимание на сходство морской воды (но не речной) с составом вулканических фумарол. [...] Я объясняю это тем, что, помимо речной воды, в Океане играют огромную роль подводные фумарольные процессы [22, л. 349].

...явление, которое странным образом, хотя оно было открыто в конце прошлого века и вызывало не раз проверку, до сих пор не вошло в сознание геологов. *Это явление можно назвать правилом Ромьё*. [...] Ромьё доказал, что есть простое соотношение между площадями суши и моря на земном шаре. *Вещество суши над уровнем океана* (принимая во внимание его рельеф), умноженное на его удельный вес, равно массе воды океана (учитывая его глубины), помноженной на удельный вес океанической воды. [...] Мне кажется, что правило Ромьё должно резко отражаться на палеогеографических картах в распределении суши и океана; оно положит предел фантазии геологов и биологов, думающих, что можно судить о распределении суши и моря, исходя *только* из географического распределения организмов [22, л. 266].

...я придаю газам первостепенное значение в тектонических движениях земной коры и думаю, что могу это обосновать и придать форму научной гипотезы, обоснованной фактами, с которыми придется считаться. В земной коре выделяются газогенные области (нефтяные месторождения, вулканы и т. д.) и газопоглощающие области (например, известняки) [21, л. 97].

...Во время процессов горообразования неизбежны процессы, связанные с легкими газами, их движением и генезисом, прежде всего с водой (пары) и азотом, которые при этом неизбежно образуются и резко уменьшают удельный вес твердых пород, в основании горных массивов лежащих. [...] При образовании гор газам открывается возможность широкого проникновения ближе к поверхности Земли, и они скапливаются в основании горного массива более или менее глубоко внутрь. [...] здесь дол-

жны проявляться вертикальные движения глыб, которые вообще характерны для газов, двигающихся в земной поверхности [22, л. 266].

...все эти идеи имеют огромное будущее. Земля по-немногу остывает, и, остывая, ее кора под влиянием тяготения сжимается; на ней в определенных местах появляются складки, сдвиги — горы. В этих местах под влиянием давления происходит целый ряд химических и физических изменений пород; простые известняки, песчаники кристаллизуются, всякие химические процессы идут особенно сильно, и в результате является образование руд, выделение целого ряда кристаллизованных, превосходных минералов etc. Эта идея, логически развитая, обусловленная целым рядом опытов и точной переработкой материала, может дать много для минералогии (теперь она стоит от минералогии совсем в стороне) [7, л. 73].

...важное следствие — это возможная разновременность в разных местах горообразовательных явлений, например кaledонской складчатости, так как тонкая корка Земли не может отражать явлений внутрипланетных (сжатие Земли и т. п.) [21, л. 160].

...здесь выясняются любопытные данные. Во-первых, своеобразный *радиальный* (по земным радиусам) *характер химических реакций* — некки, каналы вулканов, газовые струи, минеральные источники и т. д. С этой точки зрения очень важно выясняющееся значение *поднятий* и *опусканий* в новейших тектонических представлениях. Планета не растет и не сжимается. А затем надо резко разделять химические реакции, идущие в течение *геологического времени* и исторического времени [22, л. 212].

...радиальные химические реакции — проявление всемирного тяготения планеты. Они проектируются на поверхность планеты в географических координатах. Эти проекции выявляются на геологической карте, причем реакции в историческом виде могут быть "эрмы", а реакции в геологическое время (например, трансгрессии моря) видны в результатах [22, л. 212].

...Удивительно выясняется конструкция земных химических реакций — идут по *радиусам планеты*: с этой точки зрения поднятия и опускания новой тектоники как раз подходят. [...] Здесь сейчас удивительно интересные выявляются процессы. Конечно, атомы — вещества — основная *геологическая сила* нашей планеты, с космическим в ней проявлением — движением материальным, с *космической скоростью* ( $>19,5$  км в 1"), основные для геолога ее проявления [22, л. 216].

...Я все больше склоняюсь, что для областей глубинного оседания огромную роль играют газовые явления земных глубин (в пределах земной коры, т. е. 60 км). Поверхностная, по сути дела, геомор-

фология не может доказать глубинного явления, и, пока Вы (Личков Б.Л. — Ред.) не докажете *возможность* того большого явления пластичности, какое Вы предполагаете, весь Ваш такой эмпирический материал, сколько бы Вы его ни собирали, не увеличит достоверность Вашего вывода [21, л. 119].

...мне представляются едва ли реальными идеи Вегенера, которых Вы (Личков Б.Л. — Ред.) придерживаешьесь. Движение материков противоречит всему тому, что мы знаем о строении верхних частей планеты. Может быть, я слишком уверен в этом, так как во всем построении Вегенера и Кёппена, которых я в свое время читал, вижу только логические возможности и реальные противоречия [22, л. 270].

...Буду ждать с интересом Вашей (Личкова Б.Л. — Ред.) переработки "Движения материков", но я не вижу условий в строении планеты для реального осуществления этой гипотезы (Вегенера — Ред.). [...] Мне кажется, геофизические данные (если мы отбрасываем гипотезу о расплавленной некогда планете) не дают ей места. Наблюдения над реальными движениями (явление, которое может быть независимо от гипотезы Вегенера, — очень сложные небольшие перемещения в результате небольших поверхностных геологических смещений) дали, как известно, результаты, противоречащие гипотезе Вегенера. Их, конечно, надо продолжать [22, л. 210].

...я очень огорчен, что Вы (Личков Б.Л. — Ред.) упорно продолжаете настаивать на передвижении материков. Я считаю это чистой фантазией и противоречащим всему, что мы знаем, эмпирически точному о внутренности нашей планеты. Я думаю, отчасти это связано с тем, что Вы не подвергли анализу и не уточнили понятие *земной коры*. Это наш старый спор, и я не стану настаивать, но я хочу остановиться на том понятии о концентрических геологических оболочках, в число которых "земная кора" геологов, как таковая, не входит [22, л. 266].

...Геоморфология не выходит в своих проявлениях за пределы *биосферы*, а твердое в основном состояние планеты простирается по крайней мере до 3 тыс. км. Для меня это *эмпирический факт*. Как Вы знаете, эмпирическим фактом является отсутствие континентов, по крайней мере с палеозоя в Тихом океане и, по-видимому, кое-где и за его пределами. Вероятно, *наша планета холодная* и основной источник тепла в ней — радиоактивный распад ее вещества. Этот радиоактивный распад уменьшается довольно быстро от земной поверхности, хотя нижние пределы нам точно неизвестны, по крайней мере мы сейчас встречаем загадку в илах Тихого океана, где при низкой температуре ила (базальтового) мы встречаемся с максимальным для гор-

ных пород содержанием радиоактивных элементов, увеличивающимся с глубиной. Исследование этого явления — основная задача дня [22, л. 266].

...Мне кажется, что на нашей планете движения материальных масс могут происходить только ближе к ее поверхности. Глубины Земли неподвижны и инертны постольку, поскольку в них уменьшается радиоактивная энергия, распад атомов. Можно думать, что активные оболочки планеты не идут очень глубоко внутрь планеты. Судя по землятресениям, они редко превышают 100—200 км. Исключение представляет Тихий океан, где известны фокусы на глубине 700 и, может быть, больше км. Складчатые и другого типа горные образования едва ли превышают 60—100 км от уровня геоида. Уже на 60 км мы встречаемся с пластическими массами, для которых исчезают понятия твердого, жидкого и газообразного состояния материи. Исчезают и химические реакции, поскольку исчезает радиоактивный распад. В глубинах больше тысячи километров время не имеет выражения: последние движениями являются изменения калия в атомы кальция, атомов рубидия в атомы стронция, атомов урана в свинец и т. д. Мы имеем то однородное физическое состояние, какое наблюдается и в других планетах вне их газовых оболочек, если они есть, и вне их поверхности, куда проникает космическое вещество [22, л. 266].

...Я думаю, что на поверхности планеты, где господствует газовая среда, все движения ее масс твердого и жидкого вещества должны чрезвычайно деформироваться и отличаться от того, что происходит вне атмосферы и внутри, в твердой или жидкой среде. Мне кажется, приливы и отливы тоже служат проявлением этого общего положения, но это гораздо меньшее явление, чем те, которые связаны с созданием новых изотопов [22, л. 269].

...я считаю вероятной причиной геологических явлений, в основе своей поверхностных, космические силы [...]. Самое мощное космическое явление, которое доходит до нашей планеты, — это проникающие космические лучи. Перед приносимой ими на Землю энергией должна быть малой энергия, получаемая от Солнца. Космические лучи проявляются в виде *рассеяния химических элементов*, которые выделены мной как *микрокосмическое вещество* [...]. Становится ясным, что к энергии атомного радиоактивного распада должна прибавляться энергия от создания рассеянных атомов. Едва ли она идет так глубоко внутрь планеты, как идут радиоактивные атомы. Но она должна быть во много раз их сильнее. [...] Но в космических лучах есть электроны такой мощности, перед которой ничтожны самые мощные электроны физиков [22, л. 269].

...Нельзя закрывать глаза на еще большую тепловую энергию, вносимую в нашу планету космическими излучениями, чем радиоактивная энергия.

Возможно, что они окажутся причиной радиоактивности урана, тория, калия, радия и т. д. [22, л. 269].

...начинаю набрасывать статью [...] о рассеянии атомов в земном веществе — живом и косном в связи с энергетическим строением планеты. Это результаты работы и размышлений многих лет. Под влиянием новой книжки (в общем хорошей) Ферсмана я решил высказаться, так как он эти вопросы затронул, по моему мнению, не глубоко и в основном неверно [11, л. 986].

...считаю долгом остановиться еще на проблеме уже поставленной, но не могущей нужным образом развернуться — это изучение **рассеяния химических элементов**, одной из основных форм их миграции. В химии и химической технологии радиоактивных элементов его изучение играет уже сейчас важную роль — а для природной истории радиоактивных элементов значение ее основное [19].

...Между прочим, для *рассеяния элементов* это может быть проверено на большом масс-спектроскопе, так как *атомный их вес должен быть иной, чем вес обычных элементов* [22, л. 269].

...устанавливается теснейшая связь между геологическими явлениями и историей человечества. История человечества должна иметь **направленность** в зависимости от своего геологического субстрата, от человеческой воли независимого. Как все процессы эволюции, и процессы истории совершаются медленно и долго, незаметно для человека, но с научной точки зрения закономерно [14].

...думаю, мы приближаемся к критическому периоду в истории Homo sapiens — живем в психозойской эре, начавшейся за десяток тысяч лет [21, л. 78].

...точная научная эмпирическая мысль выяснила, что в истории нашей планеты наступил критический момент огромного для человека значения, подготовившийся миллионы, вернее миллиарды лет, глубоко проникший в миллионы людских поколений. Сейчас, в XIX и XX столетиях, началась в истории Земли новая геологическая эра. Одни из геологов — американцы (Д. Ле Конт, 1823—1901, и Ч. Шухерт) назвали ее "**психозойной**" эрой, а другие, как академик А.П. Павлов (1854—1929), "**антропогенной**" геологической эрой. Эти названия отвечают новому большому геологическому явлению: человек стал геологической силой, впервые меняющей лик нашей планеты, — силой, которая нам представляется стихийной. То же геологическое явление в 1930 годах было выражено иначе, более, мне кажется, четко. Французский ученый — математик и философ Э. Леруа и палеонтолог-геолог Тейяр де Шарден, исходя из представления о биосфере как об особой геологической оболочке Земли, пришли к заключению, что биосфера в наш

исторический момент геологически быстро переходит в новое состояние — в **ноосферу** то есть в такого рода состояние, в котором должны проявляться разум и направляемая им работа человека как новая небывалая на планете геологическая сила [...]. Это геологическое явление совпало в истории человечества, очевидно закономерно, с тем моментом, когда **человек впервые заселил всю планету** и не осталось места, где бы он не бывал и где бы он не мог жить. Это достигнуто в истории человечества после полтысячелетней работы огромного количества людей, достигнуто неорганизованно. Оно стоило много крови и сил. Но результат овладения человеком всей поверхностью планеты и ее им заселения достигнут впервые в его истории [14].

...Выясняется резкое и непроходимое — для нашего современного состояния науки — материально-энергетическое различие живого вещества (resp. совокупности живых организмов) от косных *естественных тел* (resp. *косного вещества биосфера*). Это не витализм, так как никаких жизненных сил, особых форм энергии, энтелехии здесь не вводится. Но в то же время [...] между живым естественным существом, живым организмом, и косным естественным телом (например, минерал, порода и т. п.) есть непроходимая грань. Мне кажется, синтез организма из химических изотопических смесей (других, чем для косного тела), если бы мы даже химический элемент этого атомного веса сумели создать, невозможен [21, л. 146].

...Мне кажется, удастся и в нем дать почувствовать основное: жизнь отлична от косной материи и является огромным *планетным* явлением [...] [21, л. 142].

...я подхожу к вероятному — которое можно проверить опытом — заключению, что различие между живыми и косными естественными телами лежит глубже физико-химических сил — в разных геометрических свойствах их пространства [21, л. 192].

...Я принимаю идею Леруа о *ноосфере*. Он развил глубже мою биосферу. Ноосфера создалась в пост-плиоценовую эпоху — человеческая мысль охватила биосферу и меняет все процессы по-новому, и в результате *энергия, активная, биосфера увеличивается* [...]. Несомненно, живое и косное различно. В чем причина — мы не знаем. Но надо идти из фактов, то есть из диссимметрии Пастера. Идти, опираясь на это, дальше [21, л. 142].

## ЛІТЕРАТУРА

1. Апанович Е.М. Книга в жизни и творчестве В.И. Вернадского // Бюл. комис. по разработке научного наследия академика В.И. Вернадского. — Л. : Наука, 1988. — № 2. — С. 31—42.
2. Апанович Е.М. Рукописные материалы В.И. Вернадского в фондах Центральной научной библиотеки АН УССР // Рукописные фонды Центральной библиотеки им. В.И. Вернадского : Сб. науч. тр. — 1989. — С. 5—17.
3. Барабанов В.Ф. В.И. Вернадский и развитие естествознания // Бюл. комис. по разработке научного наследия академика В.И. Вернадского. — Л. : Наука, 1987. — № 1. — С. 16—26.
4. Бастракова М.С. Организационные уроки Вернадского // Природа. — 1988. — № 2. — С. 28—32.
5. В комиссии по ревизии научной работы ГРИ. Рукописная записка В.И. Вернадского (1931 г.) // Бюл. комис. по разработке научного наследия академика В.И. Вернадского. — Л. : Наука, 1988. — № 3. — С. 20—21.
6. В.В. Докучаев и В.И. Вернадский // Научное наследие. — М. : Изд-во АН СССР, 1951. — Т. 2. — С. 745—842.
7. В.И. Вернадский. Письма Н.Е. Вернадской (1886—1889) / Сост. Н.В. Филиппова. — М. : Наука, 1988. — 304 с.
8. В.И. Вернадский. Письма Н.Е. Вернадской (1889—1892) / Сост. Н.В. Филиппова. — М. : Наука, 1991. — 320 с.
9. В.И. Вернадский. Письма Н.Е. Вернадской (1893—1900) / Сост. Н.В. Филиппова. — М. : Техносфера, 1994. — 368 с.
10. В.И. Вернадский. Письма Н.Е. Вернадской (1901—1908) / Сост. Н.В. Филиппова. — М. : Наука, 2003. — 295 с.
11. В.И. Вернадский. Письма Н.Е. Вернадской (1909—1940) / Сост. Н.В. Филиппова, В.С. Чесноков. — М. : Наука, 2007. — 299 с.
12. Вернадский В.И. Записка об основах организации научной геологической работы в Академии наук и в нашей стране. Публикация М.С. Бастраковой // Природа. — 1988. — № 2. — С. 18—27.
13. Вернадский В.И. Избранные труды. Кристаллография / Отв. ред. В.С. Урусов. — М. : Наука, 1988. — 344 с.
14. Вернадский В.И. Об организации научной работы. Публикация В.С. Неаполитанской и Н.В. Филипповой // Природа. — 1975. — № 4 (716). — С. 35—37.
15. Вернадский В.И. Письмо начальнику Главнауки т. Петрову Ф.Н. 17 ноября 1927 г. № 195. Сообщение директора Государственного Радиевого института в дополнение к отчету института // Бюл. комис. по разработке научного наследия академика В.И. Вернадского. — Л. : Наука, 1988. — № 3. — С. 16—18.
16. Григорьев Д.П. Из писем В.И. Вернадского // ЗВМО. — 1988. — Ч. 67, вып. 1. — С. 116—121.
17. Ивантишина О., Шумлянский В. Волынский самородок // Геолог України. — 2008. — № 1—2. — С. 126—135.
18. Левшин Б.В. Фонд академика В. И. Вернадского в архиве АН СССР // Бюл. комис. по разработке научного наследия академика В.И. Вер-

- надского. — Л. : Наука, 1988. — № 2. — С. 28—30.
19. *О необходимости создания научно-мощного Все-союзного Радиевого института в срочном порядке.* Записка В.И. Вернадского в Главнауку (1932 г.) // Там же. — № 3. — С. 22—28.
20. *Объяснительная записка директора института академика В. И. Вернадского о задачах, стоящих перед институтом и необходимости его оснащения современным оборудованием.* 1922 г. // Там же. — С. 8—12.
21. *Переписка В.И. Вернадского с Б.Л. Личковым (1918—1939) / Сост. В.С. Неаполитанская.* — М. : Наука, 1979. — 270 с.
22. *Переписка В.И. Вернадского с Б.Л. Личковым (1940—1944) / Сост. В.С. Неаполитанская.* — М. : Наука, 1980. — 224 с.
23. *Письма В.И. Вернадского А.Е. Ферсману / Сост. Н.В. Филиппова.* — М. : Наука, 1985. — 272 с.
24. *Протокол 88-го заседания Ученого Совета Государственного Радиевого института от 15 ноября 1928 года // Бюл. комис. по разработке научного наследия академика В.И. Вернадского.* — Л. : Наука, 1988. — № 3. — С. 28—30.
25. *Протокол 120-го заседания Ученого Совета Государственного Радиевого института от 23 июня 1934 года // Там же.* — С. 32—34.
26. *Флоренский К.П. В.И. Вернадский — натуралист, естествоиспытатель // Бюл. МОИП. Отд. геологии.* — 1969. — № 3. — С. 111—119.

Надійшла 25.01.2012

*A.A. Кульчицкая*

### НАУЧНОЕ НАСЛЕДИЕ В.И. ВЕРНАДСКОГО В ЭПІСТОЛЯРНОМ ЖАНРІ

Кроме научных трудов, опубликованных при жизни гениального ученого и позже, научное наследие В. Вернадского включает дневники, библиографические заметки, официальные и личные письма, в которых он касается различных научных вопросов. В этой статье приведены некоторые цитаты из писем ученого жене Наталье Егоровне, а также известным геологам В.В. Докучаеву, Б.Л. Личкову, А.Е. Ферсману, Д.П. Григорьеву и др. В них раскрываются взгляды В. Вернадского на проблемы геологии и geoхимии, минералогии и кристаллографии, организации науки и пр.

*H.O. Kulchyska*

### SCIENTIFIC LEGACY OF VERNADSKY IN EPISTOLARY GENRE

Vernadsky's scientific heritage consists of diaries, bibliographical notes, official and personal letters, besides the scientific works, published with the life of brilliant scientist or later. V. Vernadsky are revealed some problems of geology and geochemistry, mineralogy and crystallography, organization of science in the letters. The selections of quotations from the letters of scientist to wife — Natalia Egorovna, to the geologists V.V. Dokuchaev, B.L. Lichkov, A.E. Fersman, D.P. Grigoryev end al. publishes in the paper.

УДК 548.313

**Я.О. Шабловский**

Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого  
246746, г. Гомель, Беларусь, пр. Октября, 48  
E-mail: ya-shablovsky@yandex.ru; shablov@gstu.by

## **ГЕКСАГОНАЛЬНА СИММЕТРИЯ В МІНЕРАЛОГІЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛОГРАФІЇ**

Выполнен кристаллохимический анализ точечной и пространственной гексагональной симметрии трехмерно-периодических решеточных структур. Установлены причины отсутствия в природе минералов со структурами, отвечающими семи аксиальным гексагональным пространственным группам. Выполненное корректирование набора возможных групп пространственной симметрии кристаллических структур позволяет уточнить существующие представления об определяющих факторах генезиса минеральных видов.

**Введение.** В современной минералогии нет единого мнения, ограничено ли число минеральных видов в природе [31]. Вместе с тем морфологическое и структурное многообразие минералов подчиняется универсальным закономерностям, не зависящим от числа известных минеральных видов [29]. Это фундаментальное обстоятельство является не только одним из основных факторов кристаллогенеза [14, 19], но и определяет характер геофизических и геохимических трансформаций [2, 16], а также пути развития технологической минералогии [20]. Поэтому рядом авторов [11, 34–36] был проведен анализ накопленных данных об известных минеральных видах. Их статистические обобщения позволили уточнить представления о геохимических факторах минералогической онтогенции [26], а также стимулировали пересмотр и существенное расширение перечня возможных внешних форм природных монокристаллов [4–6].

Наряду с геохимическими и кристалломорфологическими аспектами исключительно важное значение имеет внутреннее строение минералов [15]. Его многообразие ограничено в силу ограниченности числа возмож-

ных групп пространственной симметрии кристаллических структур (федоровских групп) [18]. Независимо друг от друга Е.С. Федоров [37] и А. Шёнфлис [42] пришли к выводу о существовании 230 групп пространственной симметрии. Однако развитие минералогической кристаллографии показало, что минералы распределены по этим группам крайне неравномерно [21]. Именно, 24 пространственные группы охватывают свыше 70 % всех известных кристаллических структур. В то же время во всех кристаллографических сингониях, кроме триклиинной, имеются не только "малозаселенные" пространственные группы, соответствующие структурам лишь одного или двух известных кристаллических веществ, но и "пустые" группы, для которых не обнаружено ни одного представителя.

Преимущественная "заселенность" центро-симметричных и, в особенности, голоэдрических групп объясняется тем [8], что эти группы неполярны и при данном типе решеток содержат большое число особых точек, которые соответствуют потенциальным ямам, т. е. наиболее устойчивым положениям атомов. Наряду с этим, на рубеже XX–XXI вв. А.П. Хомяков констатировал "кубо-триклиинную инверсию системы минеральных видов" [33] — изменение отношения числа триклиинных ми-

нералов к числу кубических с 0,97 в 1995 г. до 1,06 в 2008 г. Общие закономерности, определяющие формирование кристаллических структур, известны [24], однако причины, по которым для ряда федоровских групп не удается найти ни одного представителя, пока ясны не в полной мере. Авторы [28] пришли к выводу, что истолковать закономерности заселенности пространственных групп симметрии можно лишь при совместном рассмотрении разных симметрийных правил и ограничений. Соответственно, "незаселенность" групп разных сингоний обусловлена разными причинами. В данной статье описаны исследования гексагональных групп.

В общем случае трехмерная область обладает пространственной симметрией, если структура этой области допускает ее закономерное разбиение на конгруэнтные симметрично-равные фрагменты — стереоэдры [7, 10]. Из всех возможных стереоэдров гексагональной симметрией обладает только правильная шестигранная призма. Уже этот факт указывает на то, что проявления гексагональной симметрии в структурах минералов связаны со специфическими ограничениями, не свойственными другим видам симметрии. Ниже мы проанализируем упомянутые ограничения, что позволит объяснить отсутствие в природе минералов со структурами, отвечающими семи гексагональным федоровским группам.

**Поворотная гексагональная симметрия.** Особенность поворотной гексагональной симметрии состоит в том, что кристаллографическая ось 6 не является первичным элементом симметрии и реализуется лишь в определенном сочетании с другими элементами симметрии.

Чтобы убедиться в этом, вначале воспользуемся стандартной схемой рассуждений [1, 12]. Пусть поворотная ось симметрии  $r$ -го порядка перпендикулярна плоскости чертежа (рис. 1). Если  $A$  — точка выхода этой оси, то согласно трансляционной инвариантности в каждой точке гомологичного ряда узлов  $A, A', A'', \dots$  выходит такая же ось. Поворот на угол  $\varphi = 360^\circ/r$  вокруг оси в точке  $A$  переведет точку  $A'$  в положение  $B'$ , а такой же поворот вокруг идентичной оси в точке  $A'$  переведет точку  $A$  в положение  $B$ . Точки  $B, B', \dots$  должны образовать ряд гомологичных точек, параллельный ряду  $A, A', \dots$ . Поэтому на длину от-

резка  $BB'$  накладывается требование

$$\overline{BB'} = N\tau, \quad (1)$$

где  $N$  — целое число,  $\tau = \overline{AA'} = \overline{AA''}$  — величина трансляции. С учетом геометрического соотношения

$$\overline{BB'} = \tau(1 - 2 \cos \varphi),$$

из (1) следует, что

$$\cos \varphi = \frac{1 - N}{2}. \quad (2)$$

Возможные для кристаллов значения  $r$  или, что то же, возможные значения угла  $\varphi$  определяются с учетом того, что отвечающие этим значениям  $\varphi$  целочисленные  $N$  должны удовлетворять требованию  $-1 \leq \cos \varphi \leq 1$ . Однако случаю  $r = 6$  ( $\varphi = 60^\circ$ ) соответствует  $N = 0$ , т. е. рассматриваемая трансляционно-инвариантная плоская сетка в таком случае вырождается ( $\overline{BB'} = 0$ ).

Если же вместо плоской сетки рассмотреть трехмерную решетку, то поворот на угол  $\varphi$ , переводящий узел этой решетки в симметрично-эквивалентный ему узел, определится матрицей

$$\begin{bmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & \pm 1 \end{bmatrix},$$

где знаки "+" и "-" соответствуют простому повороту и повороту с отражением в плоскости, перпендикулярной оси вращения. Возможные для кристаллов значения угла  $\varphi$  определяют, исходя из требования целочисленности следа этой матрицы [3, 30]. Однако требование целочисленности следа матрицы симметричного преобразования распространяется только на примитивные решетки [13]. Гексагональная решетка к ним не относится.

В самом деле, федоровская группа кристаллического пространства должна однозначно воспроизводить структуру кристалла по заданному расположению структурных единиц в

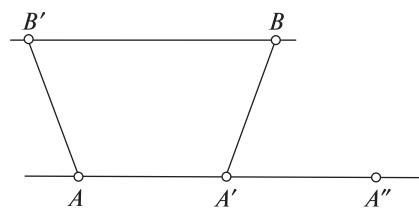
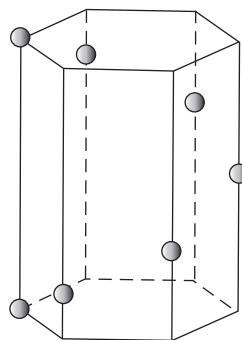


Рис. 1. Узлы плоской сетки, обладающей поворотной симметрией

Fig. 1. Lattice points of a flat net with rotational symmetry



*Rис. 2. Пространственное расположение точек, соответствующее винтовой оси 6<sub>1</sub>*  
*Fig. 2. Spatial location of points corresponding to the spiral axis 6<sub>1</sub>*

некоторой наперед выбранной ячейке разбиения. Сказанное означает, что ячейка (планигон либо стереоэдр) разбиения

криSTALLического пространства должна быть фундаментальной областью федоровской группы — совокупностью таких точек, что никакие две из них не могут быть переведены друг в друга движением группы, но при этом всякая точка пространства каким-либо движением группы может быть переведена в точку этой совокупности. Планигон разбиения евклидовой плоскости на правильные шестиугольники и стереоэдр разбиения евклидова пространства на шестигранные призмы содержат несколько фундаментальных областей [9].

Этот математический факт означает непримитивность и неэнантиоморфность гексагонально-симметричной решетки. Иначе говоря, гексагональная ось симметрии кристаллических структур может обнаруживаться лишь в сочетании с неаксиальными элементами симметрии.

Таким образом, поворотная гексагональная симметрия в кристаллической структуре возможна только при наличии в этой структуре плоскости симметрии и (или) центра инверсии. Поэтому пространственная симметрия *P6*, *P622* и *P6cc* в кристаллических структурах минералов не встречается.

**Винтовая гексагональная симметрия.** Сочетание гексагональной оси с неаксиальными элементами симметрии в кристаллических структурах не обязательно, если эта ось является не поворотной, а винтовой. Формально можно выделить пять винтовых гексагональных осей ( $6_1$ ,  $6_2$ ,  $6_3$ ,  $6_4$  и  $6_5$ ), каждая из которых (кроме оси  $6_3$ ) может притом быть правой либо левой. Правые оси  $6_1$ ,  $6_2$  равнозначны соответственно левым осям  $6_5$ ,  $6_4$  и наоборот, поэтому принципиально различны только оси  $6_1$ ,  $6_2$  и  $6_3$ . Пусть пространственному положению некоторого узла кристаллической решетки соответствует точка  $x$ . Размножение этой точки всеми движениями федоровской группы данной решетки (т. е. группы ее простран-

ственной симметрии) должно давать множество  $\{x\}$  точек, конфигурации пустот между которыми относятся к одному из пяти типов [9]: тетраэдр, октаэдр, тетрагональная пирамида, тригональная либо тетрагональная призма. Сказанное означает, что множество  $\{x\}$  должно быть образовано пересекающимися подмножествами, состоящими из трех либо четырех компланарных точек, каждая из которых одновременно принадлежит, по крайней мере, трем таким подмножествам. Однако размножение произвольной точки гипотетической винтовой осью  $6_1$  дает множество точек, заведомо не удовлетворяющее этому требованию (см. рис. 2). Поэтому ось  $6_1$  (равно как эквивалентная ей ось  $6_5$ ) в кристаллических структурах минералов не встречается. Оси  $6_2$  и  $6_3$ , напротив, встречаются очень часто [38].

**Инверсионная гексагональная симметрия.** Непримитивность поворотной гексагональной оси, относимой к элементам симметрии I рода, делает некорректным применение представлений о гексагональной симметрии II рода — зеркальной и инверсионной. Обсуждение зеркальной гексагональной симметрии здесь лишено смысла, поскольку в современной кристаллографии вместо зеркальной гексагональной оси используется тождественная ей инверсионная тригональная ось. В то же время представление об инверсионной гексагональной симметрии применяется очень часто.

Формально инверсионная гексагональная ось симметрии тождественна зеркальной тригональной оси. Вместе с тем группы  $\bar{6}$  и  $3/m$  с кристаллографической точки зрения существенно различны. Это различие особенно ярко проявляется при анализе полиморфизма кристаллов.

В самом деле, в группе  $\bar{6}$  имеется только один неединичный элемент симметрии — ось  $\bar{6}$ . Поэтому если структуре кристалла приписывается симметрия  $\bar{6}$ , то для него возможно лишь одно полиморфное превращение — переход  $\bar{6} - 1$ . В то же время кристалл, структура которого имеет симметрию  $3/m$ , может испытывать переходы  $3/m - 1$ ,  $3/m - m$  и  $3/m - 3$ .

Известны три минерала, кристаллическая структура которых имеет симметрию  $3/m$ : ридерит-(Y) [38], лаурелит [40] и чезанит [41]. К сожалению, кристаллохимия этих минералов изучена недостаточно, поэтому сформулированный выше вывод мы проиллюстрируем на примере синтетического германата свинца

$Pb_5Ge_3O_{11}$ , полиморфизм которого хорошо изучен [22, 23]. Согласно [23], при повышенных значениях температуры структура германата свинца имеет пространственную симметрию  $P\bar{6}$  (точнее  $P3/m$ ), а при охлаждении до температуры  $T = 451$  К приобретает тригональную полярную симметрию (пространственная группа  $P3_1$ ). Основываясь на результатах разносторонних экспериментальных исследований [22] и принимая во внимание сказанное выше, можно заключить, что в действительности полиморфное превращение германата свинца сопровождается изменением кристаллографической симметрии  $3/m - 3$ .

**Выводы.** Симметрия  $P6$ ,  $P6_1$ ,  $P6_5$ ,  $P622$ ,  $P6_122$ ,  $P6_522$  и  $P6cc$  в структурах минералов проявляться не может, что полностью согласуется с результатами статистического анализа распределения кристаллических структур минералов по группам пространственной симметрии [25, 27, 28].

Применение представлений об инверсионной гексагональной симметрии кристаллов некорректно. Кристаллическим структурам свойственна зеркальная тригональная симметрия  $3/m$ . Именно такую симметрию имеют структуры ридерита-(Y), лаурелита и чезанита.

Проведенная корректировка набора возможных групп пространственной симметрии кристаллических структур минералов позволяет уточнить существующие представления об определяющих факторах генезиса минеральных видов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Белов Н.В. Структурная кристаллография. — М. : Изд-во АН СССР, 1951. — 88 с.
2. Білоніжка П.М. Трансформаційні перетворення теригенних глинистих мінералів під час галогенезу // Мінерал. зб. — 1992. — № 45, вип. 2. — С. 51—56.
3. Васильев Д.М. Кристаллография. — СПб. : С.-Петербург. гос. техн. ун-т, 1996. — С. 102—174.
4. Войтеховский Ю.Л., Степенищков Д.Г. Комбинаторная кристалломорфология. Реальные кристаллографические простые формы. — Апатиты : К & М, 2004. — 275 с.
5. Войтеховский Ю.Л., Степенищков Д.Г. Комбинаторная кристалломорфология. Выпуклые полизидры : 4- ... 12-эдры. — Апатиты : КНЦ РАН, 2008. — 833 с.
6. Войтеховский Ю.Л., Степенищков Д.Г. Комбинаторная кристалломорфология. Выпуклые полизидры : 13- ... 16-эдры. — Апатиты : КНЦ РАН, 2008. — 828 с.
7. Галиуллин Р.В. Кристаллографическая геометрия. — М. : Наука, 1984. — 136 с.
8. Галиуллин Р.В., Сигарев С.Е. Об устойчивости минералов с голоэдрическими федоровскими группами // Докл. АН СССР. — 1987. — 293, № 1. — С. 99—100.
9. Делоне Б.Н., Галиуллин Р.В., Штогрин М.И. Современная теория правильных разбиений евклидова пространства. — Л. : Наука, 1979. — С. 235—260.
10. Делоне Б.Н. 24 сорта кристаллических решеток // Наука и человечество. — 1981. — С. 161—173.
11. Доливо-Добровольский В.В. Симметрийная статистика тетрагональных минералов // Зап. Рос. минерал. о-ва. — 2002. — Ч. 131, вып. 1. — С. 3—8.
12. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия. — М. : Универ. кн. дом, 2005. — С. 49—53.
13. Жидков Н.П., Щедрин Б.М. Геометрия кристаллического пространства. — М. : Изд-во Моск. ун-та, 1988. — 219 с.
14. Лазаренко Е.К. Опыт генетической классификации минералов. — Киев : Наук. думка, 1979. — 316 с.
15. Матковський О.І., Бартомінський З.В. Шляхи розвитку мінералогічної кристалографії // Мінерал. журн. — 1998. — 20, № 2. — С. 3—11.
16. Мельник Ю. Кристалохімічні аспекти виникнення та зміни породотвірних силікатів у процесі звітрування // Мінерал. зб. — 2000. — № 50, вип. 2. — С. 67—71.
17. Муратов В.Н. Опыт построения генетической классификации органических минералов // Вестн. Ленингр. гос. ун-та. Сер. геологии и географии. — 1961. — Вып. 3. — С. 125—139.
18. Павлишин В.І. Основи кристалохімії мінералів. — К. : Київ. ун-т, 1998. — 321 с.
19. Павлишин В.І., Матковський О.І., Довгий С.О. Генезис мінералів. — К. : Київ. ун-т, 2003. — 672 с.
20. Пирогов Б.И. Эволюция технологических свойств минералов // Геол.-минерал. вісн. Криворіз. техн. ун-ту. — 2008. — № 1 (19). — С. 5—17.
21. Поваренных А.С. О закономерностях в распределении минеральных видов по сингониям, классам симметрии и пространственным группам // Мінерал. сб. — 1966. — № 20, вып. 4. — С. 341—351.
22. Сергачюк В.А. Электрограммация и магнитополяризационная псевдогигиляция сульфида кадмия и германата свинца : дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Львов, 1986. — 126 с. — Машинопись.
23. Тонков Е.Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении : Справ. : В 2 т. — М. : Металлургия, 1988. — Т. 2. — С. 13.
24. Урусов В.С. Кристаллохимические условия заселения правильных систем точек // Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология. — 1991. — № 4. — С. 3—19.
25. Урусов В.С. Новые уроки симметрийной статистики минеральных видов // Проблемы геологии и минералогии : Сб. тр. / Ред. А.М. Пыстин. — Сыктывкар : Геопринт, 2006. — С. 19—30.
26. Урусов В.С. "Естественный отбор" минеральных видов // Зап. Рос. минерал. о-ва. — 2010. — Ч. 139, № 1. — С. 89—110.
27. Урусов В.С., Надежина Т.Н. "Пустые" и редкие пространственные группы в структурной минералогии // Вестн. МГУ. Сер. 4. Геология. — 2006. — № 5. — С. 52—60.
28. Урусов В.С., Надежина Т.Н. Частотное распределение и селекция пространственных групп в неор-

- ганической кристаллохимии // Журн. структур. химии : Прил. — 2009. — С. S26—S43.
29. Ферсман А.Е. О числе минеральных видов // Докл. АН СССР. — 1938. — **19**, № 4. — С. 271—274.
  30. Фларри Р. Группы симметрии. Теория и химические приложения. — М. : Мир, 1983. — С. 33—81.
  31. Хомяков А.П. Ограничено ли число минеральных видов в природе? // Тр. V Всерос. Ферсман. науч. сес. — Апатиты : К & М, 2008. — С. 98—101.
  32. Хомяков А.П. Современная система природных минералов и перспективы ее расширения // Рос. хим. журн. — 2010. — **54**, № 2. — С. 99—102.
  33. Хомяков А.П. Кубо-триклиновая инверсия общей системы минеральных видов и ее связь со структурно-симметрийными особенностями минералов щелочных пород // Тр. VII Всерос. Ферсман. науч. сес. — Апатиты : К & М, 2010. — С. 9—13.
  34. Шафрановский И.И. Статистические закономерности и обобщающий закон в распределении минералов по их симметрии // Зап. Всес. минерал. о-ва. — 1983. — Ч. 112, № 2. — С. 177—184.
  35. Шафрановский И.И., Фекличев В.Г. Симметричная статистика минералов // Минерал. журн. — 1982. — **4**, № 6. — С. 31—36.
  36. Юшкін Н.П. Топомінералогія. — М. : Недра, 1982. — 288 с.
  37. Fedorov E. Das Kristallreich. Tabellen zur kristall-chemischen Analyse. — Петроград, 1920.
  38. Grice J., Gault R., Chao G. Reederite-(Y), a new sodium rare-earth carbonate mineral with a unique fluorosulfate anion // Amer. Miner. — 1995. — **80**, No 9—10. — P. 1059—1064.
  39. Mak T., Zhou G.-D. Crystallography in modern chemistry. A resource book of crystal structures. — John Wiley & Sons, 1997. — 1323 p.
  40. Okrusch M., Matthes S. Mineralogie : Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde. 8. Auflage. — Springer, 2010. — S. 8.
  41. Piotrowski A., Kahenberg V., Fischer R. et al. The crystal structures of cesanite and its synthetic analogue — A comparison // Amer. Miner. — 2002. — **87**, No 5—6. — P. 715—720.
  42. Schönlies A. Theorie der Kristallstruktur. — Berlin : Gebrüder Bornträger, 1923. — 556 s.

Поступила 06.09.2011

Я.О. Шабловський

### ГЕКСАГОНАЛЬНА СИМЕТРІЯ В МІНЕРАЛОГІЧНІЙ КРИСТАЛОГРАФІЇ

Виконаний кристалографічний аналіз гексагональної симетрії тривимірно-періодичних гратачих структур виявив причини відсутності в природі мінералів із структурами, що відповідають семи аксіальним гексагональним просторовим групам симетрії. Виконане коригування набору можливих кристалічних структур дозволяє уточнити уявлення, що існують, про визначальні чинники онтогенії мінеральних видів і спектрального складу їх фаз.

Ya.O. Shablovsky

### HEXAGONAL SYMMETRY IN MINERALOGIC CRYSTALLOGRAPHY

The crystallographic analysis of hexagonal spatial symmetry of the three-dimensional periodic latticed structures is carried out. Reasons for absence of crystals with structures corresponding to eight axial hexagonal spatial groups are revealed. Spatial symmetry of crystal structures is described not by 230 but by 223 Fedorov groups. Namely, spatial symmetry  $P_6$ ,  $P_{6_1}$ ,  $P_{6_5}$ ,  $P_{622}$ ,  $P_{6_122}$ ,  $P_{6_522}$ , and  $P_{6cc}$  cannot comply with real crystal structures. Application of inverse hexagonal symmetry concept is improper for crystals. In crystalline structures only mirror trigonal symmetry  $3/m$  can be revealed. Namely, such symmetry have crystal structures of reederite-(Y), laurelite and cesanite. The produced clarification of set of possible spatial crystal symmetry groups enables to correct existent notions about the determinatives of mineral species genesis.

### От Редколлегии "Мінералогічного журналу. Mineralogical Journal (Ukraine)"

Статья Я. Шабловского "ГЕКСАГОНАЛЬНА СИМЕТРИЯ В МІНЕРАЛОГІЧСЬКОЙ КРИСТАЛОГРАФІЇ" получила неоднозначную оценку рецензентов и членов редколлегии — от полностью отрицательной до весьма положительной. Возникшие сомнения, что автор замахнулся на основы кристаллографии и вывод Е.С. Федорова о существовании 230 пространственных групп симметрии, отклоняет известный специалист в области кристаллографии — профессор Юрий Леонидович Войтеховский, активно поддержавший статью. Редколлегия получила разрешение проф. Ю.Л. Войтеховского на публикацию отрывка из его рецензии:

**"Автором затронута актуальная теоретическая проблема.** Резкая неравномерность распределения минералов по сингониям, видам и пространственным группам симметрий активно обсуждалась И.И. Шафрановским, В.В. Доливо-Добровольским и Н.П. Юшкінным. В последнее время дискуссию ведут В.С. Урусов и А.П. Хомяков, одновременно споря о конечности или бесконечности числа минеральных видов. **Критики основ кристаллографии или кристаллохимии в статье нет.** Есть историческая неточность (с. 104, правый столбец): "Независимо друг от друга ... пришли к выводу ..." На самом деле — очень даже "зависимо друг от друга". Один из них нашел 228, другой — 229 групп. Только благодаря переписке "на финишной прямой" Е.С. Федоров и А. Шенфліс нашли у себя пропуски и установили истину — 230 групп. Еще раз подчеркну, что тема — очень интересная, этого автора редакции терять не следует".

Публикацией статьи Я. Шабловского редколлегия журнала предлагает минералогам и кристаллографам принять участие в обсуждении этой интересной проблемы.

## НАШІ АВТОРИ

**Антоненко** Олександр Григорович — м.н.с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Артеменко** Геннадій Володимирович — д-р геол. наук, проф., зав. від. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Багмут** Микола Миколайович — канд. геол.-мінерал. наук, пров. н.с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Бобров** Олександр Борисович — д-р геол.-мінерал. наук, проф., гол. геолог. ТОВ "Українська геологія", Київ

**Брик** Олександр Борисович — д-р фіз.-мат. наук, проф., зав. від. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Висоцький** Олександр Борисович — н.с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Вишневський** Олексій Анатолійович — канд. геол.-мінерал. наук, пров. н.с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Демедюк** Валентина Валентинівна — канд. геол. наук, с.н.с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Дерський** Леонід Сергійович — м.н.с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Довбуш** Тетяна Іллівна — н.с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Дубина** Олександр Володимирович — канд. геол. наук, пров. н.с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Дудченко** Наталія Олексandrівна — канд. біол. наук, с.н.с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Іваницький** Володимир Павлович — канд. геол.-мінерал. наук, пров. н.с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Ільченко** Катерина Олексandrівна — канд. геол. наук, с.н.с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Калініченко** Анатолій Михайлович — канд. геол.-мінерал. наук, пров. н.с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Калініченко** Олена Анатоліївна — канд. фіз.-мат. наук, с.н.с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Карданець** Юлія Володимирівна — асп. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Кривдік** Степан Григорович — д-р геол.-мінерал. наук, зав. від. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Кульчицька** Ганна Олексandrівна — д-р геол. наук, пров. н.с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Куприянова** Ірина Івановна — д-р геол.-мінерал. наук, вед. н.с. ВІМС, Москва, Россия

**Курило** Сергій Ігорович — асп. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Ларіков** Антон Леонідович — канд. фіз.-мат. наук, н.с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Леоненко** Егор Вікторович — асп. Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

**Лупашко** Тетяна Миколаївна — канд. геол.-мінерал. наук, с.н.с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Павлюк** Вячеслав Миколайович — гол. геолог. Правобереж. ГЕ ПДГРП "Північгеологія", с. Фурси

**Павлюк** Олександра Вячеславівна — канд. геол. наук, н.с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Платонов** Олексій Миколайович — д-р геол.-мінерал. наук, проф., пров. н.с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Польшин** Ернест Васильович — канд. геол.-мінерал. наук, пров. н.с. ІМФ ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ

**Пономаренко** Олександр Миколайович — д-р геол. наук, чл.-кор. НАН України, дир. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Самчук** Анатолій Іванович — д-р хім. наук, гол. н.с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Степанюк** Леонід Михайлович — д-р геол. наук, заст. дир. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Сукач** Віталій Васильович — докторант. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Таран** Михайло Миколайович — д-р геол.-мінерал. наук, зав. від. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Урусов** Вадим Сергіевич — д-р хим. наук, акад., проф., зав. каф. Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

**Шабловский** Ярослав Олегович — канд. хим. наук, вед. н.с. Гомел. гос. техн. ун-т им. П.О. Сухого, Гомель, Белорусь

**Швайка** Ірина Анатоліївна — м.н.с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Шумлянський** Леонід Владиславович — канд. геол. наук, с.н.с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

**Щербак Дмитрій Миколайович** — д-р геол. наук, проф., гол. н.с. ІГМР ім. М.П. Семененка НАН України, Київ

*На першій стор. обкладинки:* Кварцові жеоди з целестином  
і тонкоокристалічним цитрином з верхньоюрських глин  
і вапняків р-ну Туаркир, Туркменістан.  
З колекції туркменського геолога І.М. Погребняка —  
випускника Харківського університету.  
*На четвертій стор. обкладинки:* Те саме.

Национальная академия наук Украины  
Институт геохимии, минералогии и рудообразования имени Н.П. Семененко  
Институт сверхтвёрдых материалов им. В.Н. Бакуля  
Украинское минералогическое общество  
Государственная служба геологии и недр Украины  
ГП "Украинская геологическая компания"  
КП "Южукргеология"

11–13 СЕНТЯБРЯ 2012 г. В КИЕВЕ ПРОВОДЯТ  
МЕЖДУНАРОДНУЮ НАУЧНУЮ КОНФЕРЕНЦІЮ

**МОДЕЛИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛМАЗА И ЕГО КОРЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ.  
ПЕРСПЕКТИВЫ АЛМАЗОНОСНОСТИ УКРАИНСКОГО ЩИТА  
И СОПРЕДЕЛЬНЫХ ТЕРРИТОРИЙ**

---

ПЛАНИРУЕТСЯ РАССМОТРЕТЬ ТАКИЕ ВОПРОСЫ:

*Общие вопросы природного и экспериментального алмазообразования*

- Генетические типы алмаза и его коренных источников;
- Кристаллогенезис алмаза и его минералов-спутников;
- Минеральные и флюидные включения в алмазе и его минералах-спутниках;
- Геохимия алмаза и его минералов-спутников;
- Кимберлиты и некимберлитовые алмазоносные породы;
- Минералогия и геохимия мантии Земли в связи с алмазообразованием;
- Экспериментальное алмазообразование;
- Модели образования алмаза и алмазоносных пород;
- Современные методы исследований алмаза и его минералов-спутников.

*Перспективы алмазоносности Украинского щита и сопредельных территорий*

- Геодинамика Восточно-Европейской платформы в связи с алмазоносностью;
- Кимберлиты и другие алмазоносные породы Восточно-Европейской платформы;
- Минералогия, кристаллография и геохимия алмаза и его минералов-спутников Восточно-Европейской платформы;
- Минералогия и геохимия верхней мантии под Украинским щитом;
- Минералогия, петрография, геохимия и геохронология потенциально алмазоносных кимберлитов, лампроитов, лампрофиров и других петротипов ультраосновных и основных пород, а также импактитов Украинского щита;
- Ореолы алмаза и его минералов-спутников в терригенных породах Украинского щита и его склонов, Карпат и Донбасса;
- Перспективы коренной и россыпной алмазоносности Украины.

---

Рабочие языки конференции: украинский, русский, английский.  
Заявку для участия в конференции и тезисы просим прислать **до 14 апреля 2012 г.**

---

За дополнительной информацией обращаться:

(044) 424-04-60

confer09@bigmir.net

Черныш Дария Сергеевна

<http://igmof.org.ua/uk/node/320>

---

# МІНЕРАЛОГІЧНИЙ



ЖУРНАЛ  
MINERALOGICAL  
JOURNAL  
(UKRAINE)

ISSN 0204-3548. Мінерал. журнал. 2012. Т. 34, № 1, 1-110

Індекс 70574